

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
FACULTADE DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



NOVAS ARQUITECTURAS MOLECULARES XERADAS POR LIGANDOS
POLIDENTADOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONA,
TOSILO E DANSILO

MARÍA JOSÉ ROMERO CASTRO
Santiago de Compostela
Marzo 2009

Memoria presentada na Facultade de Química
por D^a. **María José Romero Castro** para optar
ó grao de Doutora pola Universidade de
Santiago de Compostela.

Santiago de Compostela, Marzo 2009



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA

D. MANUEL RAFAEL BERMEJO PATIÑO, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA INORGÁNICA, E Dña. ROSA MARÍA PEDRIDO CASTIÑEIRAS, INVESTIGADORA PARGA PONDAL DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

FAN CONSTAR:

Que o traballo de investigación que se recolle na memoria titulada “*Novas arquitecturas moleculares xeradas por ligandos polidentados derivados de tiosemicarbazona, tosilo e dansilo*”, foi realizado baixo a nosa dirección por Dña. **MARÍA JOSÉ ROMERO CASTRO** no Departamento de Química Inorgánica da Universidade de Santiago de Compostela, e que autorizan a súa presentación como Tese de Doutoramento para a obtención do grao de Doutora en Química por parte da interesada.

En Santiago de Compostela, a 17 de Novembro de 2008.

Asdo.: María José Romero Castro

Asdo.: Manuel R. Bermejo Patiño

Asdo.: Rosa M^a Pedrido Castiñeiras

**“Sólo los que saben poco quieren mostrar
en todas partes lo que saben”**

Benito J. Feijoó

AGRADECEMENTOS

En primeiro lugar, quero expresar os meus agradecementos ós directores da Tese de doutoramento, o profesor D. Manuel R. Bermejo Patiño e Dña. Rosa M^a Pedrido Castiñeiras pola dirección deste traballo. A Manolo por ensinarme tamén todas esas cousas diferentes á química, en particular por introducirme no mundo das científicas. A Rosa polo teu esforzo nos últimos meses e por todo ese tempo que dedicaches para que este traballo fose mellor.

A Ana, gracias polo teu interese, o teu apoio e por tódolos teus ánimos durante estes anos. En certa medida, esta Tese tamén cha debo a ti. Graciñas por estar sempre aí, coas túas boas palabras e consellos.

Dedícolle este traballo ós meus compañeiros, tanto ós que xa marcharon como ós que están agora aquí: a Ana Belén, Juan, Jorge, Esme, Miguel, Cristina, Vanesa, Madó, Daniel, Adrián..... pola vosa simpatía e a alegría que levades dentro. Agradézote especialmente, Cristina, os ánimos que sempre recibín da túa parte.

Tamén vai dedicado ós compañeiros de Lugo cos que compartín algúns momentos: Marcelo, Isabel, Esther, Chus, Noelia e Ángeles. Ás nosas rapazas Erasmus que espero voltar a ver algún día: Magdalena, Malgorzata e Paulina.

A Carmen pola túa paciencia comigo nestes últimos meses. A Roberto, María, Luisa e Sofía por acordarvos sempre de min e porque sei que sempre estaredes aí. A Luís polas nosas interesantes conversas e a túa apreciada compañía, alédome de coñecer-te. A Iria polas túas ensinanzas nas medidas de fluorescencia e a Lucía, graciñas tamén polos vosos ánimos e pola vosa amizade. A Andrea polos momentos compartidos e os teus sabios consellos.

Á miña familia, por querer sempre o mellor para min e por todos os vosos esforzos.

Os meus agradecementos ó profesor Manuel Mosquera por permitirnos empregar o espectrofluorímetro para as medidas de emisión de fluorescencia. A Ramón, do servizo de resonancia magnética nuclear, por atopar sempre un oco para rexistrar os experimentos de RMN multinuclear cando máis o precisaba.

Agradecementos á Universidade de Santiago de Compostela pola concesión dunha bolsa predoutoral durante o período 2005-2007.

Abreviaturas

A.E.	análise elemental
BPT	xeometría bipiramidal trigonal
DEPT	incremento non distorsionado por transferencia de polarización
DMF	N, N'-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difracción de raios X
δ	desprazamento químico en ppm
Ef	eficiencia electrónica
ESI	electrospray de ionización
FAB	ionización por bombardeo con átomos acelerados
Hz	Hertzio
I	intensidade de corrente (miliAmperios)
IE	impacto electrónico
IV	infravermello
J	constante de acoplamento en Hz
L	ligando
Λ_M	conductividade molar
λ	lonxitude de onda
$\lambda_{\text{máx}}$	lonxitude de onda máxima
λ_{em}	lonxitude de onda de emisión
λ_{exc}	lonxitude de onda de excitación
m/z	relación masa/carga
μ	momento magnético
M	elemento metálico; molaridade
M^+	ión molecular
M.B.	magnetón de Bohr
MHz	Megahertzios
ML	complexo metal-ligando
MNBA	alcohol m-nitrobencílico
ν	número de onda en cm^{-1}
P_a	peso atómico
P_f	punto de fusión
P_m	peso molecular
PPC	xeometría piramidal plano-cadrada
ppm	partes por millón

Py	piridina
R	rendemento
Ref.	referencia bibliográfica
RMN	resonancia magnética nuclear
SE	síntese electroquímica
Uv-Vis	rexión ultravioleta-visible

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

Introducción	1
1.1. A Química Supramolecular	1
1.1.1. Interaccións non covalentes: forzas ó servicio do deseño supramolecular	3
1.1.2. Autoorganización e autoensamblaxe	6
1.1.2.1. Sistemas autoensamblados π dador- π aceptor	6
1.1.2.2. Autoensamblaxes dirixidas por enlaces de hidróxeno	7
1.1.2.3. Autoensamblaxes dirixidas por ións metálicos	9
1.1.2.3.1. <i>Catenandos e rotaxanos</i>	9
1.1.2.3.2. <i>Helicatos metalosupramoleculares</i>	10
1.1.2.3.3. <i>Caixas, polígonos e poliedros supramoleculares</i>	13
1.1.2.3.4. <i>Nós</i>	17
1.1.2.3.5. <i>Estanterías, esqueiras e reixiñas</i>	18
1.1.2.3.6. <i>Zeolitas</i>	19
1.1.2.3.7. <i>Dendrímeros</i>	19
1.1.3. Deseño dos ligandos	20
1.1.4. Aplicacións dos compostos metalosupramoleculares	22
1.1.4.1. Propiedades magnéticas	22
1.1.4.2. Propiedades luminescentes	23
1.1.4.3. Propiedades biolóxicas	23
1.1.4.4. Propiedades físico-químicas	25
1.1.4.5. Propiedades catalíticas: nanoreactores	27
1.2. Ligandos base de Schiff tiosemicarbazona	29
1.2.1. Características xerais	29
1.2.1.1. Obtención e equilibrios en disolución	29
1.2.1.2. Posibilidades de coordinación	30
1.2.2. Reaccións de interese	31
1.2.2.1. Reaccións de ciclación	31
1.2.2.2. Reaccións de condensación tiosemicarbazida-tiosemicarbazona	33
1.2.2.3. Reaccións de desulfuración de tiosemicarbazonas	34

1.2.3. Aplicacións das tiosemicarbazonas.....	34
1.2.3.1. Actividade antitumoral.....	35
1.2.3.2. Actividade antimicrobiana.....	36
1.2.3.3. Actividade antivírica.....	36
1.2.4. Ligandos tiosemicarbazona dentro da Química Supramolecular.....	37
1.3. Ligandos base de Schiff tosílados.....	41
1.4. Ligandos dansilados.....	42
1.5. Bibliografía.....	45

CAPÍTULO 2

Obxectivos e plan de traballo.....	61
2.1. Obxectivos.....	61
2.1.1. Deseño dos ligandos.....	61
2.1.1.1. Ligandos base de Schiff tiosemicarbazona.....	62
2.1.1.1a. Derivado de 2-piridincarboxaldehído (tridentado N_2S): HPCAET.....	63
2.1.1.1b. Derivado de 2-tosilaminobenzaldehído (tridentado N_2S): H_2TsEt	64
2.1.1.1c. Derivado de 1,3-diacetilbenceno (tetradentado N_2S_2): H_2DABEt	65
2.1.1.1d. Derivado de DAPDs (pentadentado N_4S): $H_2DAPDsEt$	65
2.1.1.2. Ligandos base de Schiff dansilados.....	66
2.1.1.2a. Derivados de hidroxibenzaldehídos (tridentado N_2O e tetradentados N_2O_2): H_2SAIDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs	67
2.1.1.2b. Derivados de dialdehídos aromáticos (tetradentados N_4): $H_2ItAIDs$ e H_2TAIDs	68
2.1.2. Síntese dos complexos metálicos.....	69
2.1.3. Posibles aplicacións.....	69
2.2. Plan de traballo.....	70
2.3. Bibliografía.....	71

CAPÍTULO 3

Parte experimental.....	73
3.1. Os ligandos bases de Schiff.....	73

3.1.1. Xeralidades.....	73
3.1.2. Método xeral de síntese das bases de Schiff.....	76
3.2. Complexos metálicos.....	76
3.2.1. A síntese electroquímica.....	76
3.2.1.1. Montaxe da síntese electroquímica.....	77
3.2.1.2. Método xeral de síntese.....	78
3.3. Disolventes e reactivos empregados.....	81
3.3.1. Disolventes.....	81
3.3.2. Reactivos.....	83
3.3.2.1. Aminas.....	83
3.3.2.2. Aldehídos e cetonas.....	83
3.3.2.3. Tiosemicarbazidas.....	83
3.3.2.4. Metais.....	83
3.3.2.5. Outros compostos.....	84
3.4. Técnicas experimentais de estudio.....	85
3.4.1. Análise elemental.....	85
3.4.2. Determinación dos puntos de fusión.....	85
3.4.3. Espectroscopia Infravermella.....	85
3.4.4. Espectrometría de masas.....	85
3.4.5. Medidas magnéticas.....	85
3.4.6. Conductividades molares.....	86
3.4.7. Difracción de raios X de monocristal.....	86
3.4.8. Resonancia Magnética Nuclear.....	86
3.4.9. Espectroscopia de Uv-Vis e emisión de fluorescencia.....	87
3.5. Precursores dos ligandos base de Schiff.....	88
3.5.1. Síntese e caracterización dos precursores ADs e DAPDs.....	89
3.5.1.1. Síntese dos precursores ADs e DAPDs.....	89
3.5.1.2. Caracterización dos precursores ADs e DAPDs.....	90
3.5.1.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	90
3.5.1.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	91
3.5.1.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	95
3.5.1.2.4. Espectrometría de masas.....	96
3.5.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C /DEPT.....	97

3.6. Bibliografía.....	101
-------------------------------	------------

CAPÍTULO 4

Complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona _____	103
---	------------

4.1. Síntese e caracterización dos ligandos tiosemicarbazona.....	103
--	------------

4.1.1. Síntese dos ligandos derivados de 4-N-Etil-3-tiosemicarbazona.....	103
--	------------

4.1.2. Caracterización dos ligandos.....	105
--	-----

4.1.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	105
---	-----

4.1.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	107
--	-----

4.1.2.2.1. <i>Ligando HPCAET</i>	107
--	-----

4.1.2.2.2. <i>Ligando H₂DABEt</i>	109
--	-----

4.1.2.2.3. <i>Ligando H₂TsEt</i>	112
---	-----

4.1.2.2.4. <i>Estrutura cristalina do ligando disulfuro H₂TsEt_{s-s}</i>	117
---	-----

4.1.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	122
--	-----

4.1.2.4. Espectrometría de masas.....	123
---------------------------------------	-----

4.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ¹ H e ¹³ C/DEPT.....	124
--	-----

4.1.2.5.1. <i>Ligando HPCAET</i>	125
--	-----

4.1.2.5.2. <i>Ligando H₂DABEt</i>	126
--	-----

4.1.2.5.3. <i>Ligando H₂TsEt</i>	128
---	-----

4.1.2.5.4. <i>Ligando H₂TsEt_{s-s}</i>	130
---	-----

4.1.2.5.5. <i>Ligando H₂DAPDsEt</i>	131
--	-----

4.2. Síntese e caracterización dos complexos derivados de HPCAET.....	134
--	------------

4.2.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos.....	134
---	------------

4.2.2. Caracterización dos complexos derivados de HPCAET.....	136
--	------------

4.2.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	136
---	-----

4.2.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	138
--	-----

4.2.2.2.1. <i>Estrutura cristalina do complexo [Cu₂(PCAET)₂(SO₄)]</i>	138
--	-----

4.2.2.2.2. <i>Estrutura cristalina do complexo [Ag₆(PCAET)₆]·CH₃CN</i>	144
---	-----

4.2.2.2.3. <i>Estrutura cristalina do complexo [Pb(PCAET)₂]</i>	149
--	-----

4.2.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	152
4.2.2.4. Medidas de momentos magnéticos.....	154
4.2.2.5. Medidas de conductividade molar.....	154
4.2.2.6. Espectrometría de masas.....	154
4.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ^1H	156
4.2.3. Aspectos salientables da química de coordinación de HPCAET.....	158
4.3. Síntese e caracterización dos complexos metálicos derivados de H_2DABEt.....	159
4.3.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos.....	159
4.3.2. Caracterización dos complexos derivados de H_2DABEt.....	161
4.3.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	161
4.3.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	162
4.3.2.2.1. <i>Estruturas cristalinas dos complexos $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$</i> <i>e $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{COCH}_3$.....</i>	163
4.3.2.2.2. <i>Estrutura cristalina do complexo $\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2$.....</i>	170
4.3.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	174
4.3.2.4. Medidas de momentos magnéticos.....	175
4.3.2.5. Medidas de conductividade molar.....	176
4.3.2.6. Espectrometría de masas.....	176
4.3.2.7. Espectroscopia de RMN de ^1H	178
4.3.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H_2DABEt.....	180
4.4. Síntese e caracterización dos complexos derivados de H_2TsEt.....	182
4.4.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos.....	182
4.4.2. Caracterización dos complexos derivados de H_2TsEt.....	183
4.4.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	184
4.4.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	185
4.4.2.2.1. <i>Estrutura cristalina dos complexos $[\text{Cu}(\text{TsEt})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e</i> <i>$[\text{Cu}(\text{TsEt})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.....</i>	185
4.4.2.2.2. <i>Estrutura cristalina do complexo $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$.....</i>	192
4.4.2.2.3. <i>Estrutura cristalina do complexo $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$.....</i>	195
4.4.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	199

4.4.2.4. Medidas de momentos magnéticos.....	201
4.4.2.5. Medidas de conductividade molar.....	202
4.4.2.6. Espectrometría de masas.....	202
4.4.2.7. Espectroscopia de RMN de ^1H	203
4.4.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H_2TsEt.....	205
4.5. Síntese e caracterización dos complexos derivados de $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$.....	207
4.5.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos.....	207
4.5.2. Caracterización dos complexos derivados de $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$.....	208
4.5.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	209
4.5.2.2. Espectroscopia Infravermella.....	210
4.5.2.3. Medidas de momentos magnéticos.....	212
4.5.2.4. Medidas de conductividade molar.....	213
4.5.2.5. Espectrometría de masas.....	213
4.5.2.6. Espectroscopia de RMN de ^1H	214
4.5.3. Aspectos salientables da química de coordinación de $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$.....	217
4.6. Bibliografía.....	218

CAPÍTULO 5

Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados.....	223
5.1. Síntese e caracterización dos ligandos dansilados.....	223
5.1.1. Síntese dos ligandos derivados de dansilo.....	223
5.1.2. Caracterización dos ligandos.....	225
5.1.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	225
5.1.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	226
5.1.2.2.1. <i>Ligando H_2SAlDs</i>	226
5.1.2.2.2. <i>Ligando H_2ItAlDs</i>	230
5.1.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	235
5.1.2.4. Espectrometría de masas.....	237
5.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C /DEPT.....	238
5.1.2.5.1. <i>Ligandos H_2SAlDs, H_2RAIDs e H_2GAIDs</i>	238
5.1.2.5.2. <i>Ligandos H_2ItAlDs e H_2TAIDs</i>	241

5.2. Síntese e caracterización dos complexos metálicos derivados dos ligandos asimétricos H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs.....	245
5.2.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos derivados dos ligandos asimétricos [N₂O] e [N₂O₂].....	245
5.2.2. Caracterización dos complexos metálicos derivados de H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs.....	247
5.2.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	248
5.2.2.2. Difracción de raios X de monocristal.....	251
5.2.2.2.1. <i>Estrutura cristalina dos complexos [Ni(SAIDs)(H₂O)₃]·H₂O·(CH₂CH₃)₂ e [Ni(SAIDs)(ADs)].....</i>	<i>251</i>
5.2.2.2.2. <i>Estrutura cristalina do complexo [Cu(SAIDs)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃.....</i>	<i>256</i>
5.2.2.2.3. <i>Estrutura cristalina do complexo [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAIDs)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O.....</i>	<i>258</i>
5.2.2.2.4. <i>Estrutura cristalina do complexo [Cd₂(SAIDs)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO.....</i>	<i>263</i>
5.2.2.3. Espectroscopia Infravermella.....	266
5.2.2.4. Medidas de momentos magnéticos.....	268
5.2.2.5. Medidas de conductividade molar.....	269
5.2.2.6. Espectrometría de masas.....	269
5.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ¹ H.....	272
5.2.2.7.1. <i>Complexos derivados de H₂SAIDs.....</i>	<i>272</i>
5.2.2.7.2. <i>Complexos derivados de H₂RAIDs.....</i>	<i>275</i>
5.2.2.7.3. <i>Complexos derivados de H₂GAIDs.....</i>	<i>277</i>
5.2.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs.....	279
5.3. Síntese e caracterización dos complexos metálicos derivados de H₂ItAIDs e H₂TAIDs.....	281
5.3.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos.....	281
5.3.2. Caracterización dos complexos derivados de H₂ItAIDs e H₂TAIDs.....	283
5.3.2.1. Análise elemental e propiedades físicas.....	283
5.3.2.2. Espectroscopia Infravermella.....	285
5.3.2.3. Medidas de momentos magnéticos.....	287
5.3.2.4. Medidas de conductividade molar.....	288
5.3.2.5. Espectrometría de masas.....	288
5.3.2.6. Espectroscopia de RMN de ¹ H.....	290

5.3.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H ₂ ItAIDs e H ₂ TAIDs.....	290
5.4. Bibliografía.....	292

CAPÍTULO 6

Estudos en disolución.....	295
6.1. Espectroscopia de RMN multinuclear.....	296
6.1.1. RMN de ¹⁰⁹ Ag.....	298
6.1.2. RMN de ¹¹³ Cd.....	300
6.1.2.1. Complexos de Cd(II) derivados de ligandos [N,S] dadores.....	301
6.1.2.2. Complexos de Cd(II) derivados de ligandos [N,O] dadores.....	303
6.1.3. RMN de ¹¹⁹ Sn.....	305
6.1.3.1. Complexos de estaño derivados de ligandos [N,S] dadores.....	306
6.1.3.2. Complexos de estaño derivados de ligandos [N,O] dadores.....	309
6.1.4. RMN de ²⁰⁷ Pb.....	311
6.1.4.1. Complexos de chumbo derivados de ligandos [N,S] dadores.....	313
6.1.4.2. Complexos de chumbo derivados de ligandos [N,O] dadores.....	316
6.1.5. Correlación entre sinal e entorno no estado sólido.....	318
6.2. Espectroscopia de absorción Uv-Vis e estudos de emisión de fluorescencia.....	322
6.2.1. Uv-Vis.....	322
6.2.1.1. Estudos Uv-Vis dos ligandos H ₂ TsEt e H ₂ TsEt _{S,S} e dos complexos derivados.....	322
6.2.1.2. Estudos Uv-Vis do ligando HPCAet e dos complexos derivados.....	324
6.2.2. Emisión de fluorescencia.....	326
6.3. Bibliografía.....	331

CAPÍTULO 7

Conclusiones.....	335
7.1. Química de coordinación dos ligandos tiosemicarbazona.....	335
7.2. Química de coordinación dos ligandos dansilados.....	340
7.3. Estudos en disolución.....	343

Capítulo 1

Introducción

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. A Química Supramolecular

A Química é a ciencia das transformacións, das interaccións, da vida. Desde o seu nacemento, hai xa máis de dous séculos, os químicos sintetizaron moléculas e investigaron as súas propiedades. Durante todo este tempo, a Química Molecular desenvolveu métodos progresivamente máis sofisticados para a construción de estruturas moleculares cada vez máis complexas, todos eles baseados na formación ou ruptura de enlaces covalentes entre átomos.

Dos cimentos da Química Molecular, baseada no enlace covalente, naceu o campo da Química Supramolecular, que foi definida como “a Química máis aló da molécula”. Nela estúdanse sistemas nos cales os seus compoñentes están unidos reversiblemente mediante forzas intermoleculares. A Química Supramolecular, polo tanto, ocúpase de estruturas polimoleculares que se manteñen unidas mediante forzas internas non covalentes (interaccións electrostáticas, enlaces de hidróxeno, forzas de Van der Waals, interaccións π -stacking, etc...).

A Química Supramolecular¹⁻⁵ é un campo multidisciplinar, que require a contribución de diversas áreas da Ciencia. Así a Química Orgánica aporta os procedementos sintéticos para o deseño e síntese dos ligandos que han permitir as futuras construcións moleculares; a Química de Coordinación, ensina o camiño a seguir na preparación dos complexos metálicos como vía para acadar ditas construcións; a Bioquímica, marca os procesos biolóxicos definidos polo recoñecemento molecular como fonte de inspiración fundamental; a Ciencia dos Materiais, camiña na dirección de atopar posibles aplicacións destes sistemas unha vez coñecidas as súas propiedades. Agora, que nos atopamos na era da globalización, poderíamos definir a Química Supramolecular coma a Ciencia Global.

Unha das grandes fontes de inspiración dos científicos ó longo da historia son os obxectos do seu redor, xa proveñan da natureza nai, da arte, da arquitectura, ou de onde sexa. As comparacións cos obxectos de cada día, a miúdo facilítannos o entendemento dos sistemas que funcionan no noso mundo e ós químicos, en particular, a concepción e realización de novos deseños químicos. A historia da ciencia, e particularmente da Química, está chea destes exemplos, como as formas

Introducción

“silla” e bote” dos ciclohexanos ou a teoría de Fisher “chave-pechadura” para explicar certos mecanismos de actuación enzimática.

Pero quizais a fonte de inspiración máis grande atópase nalgo que todos levamos: o ADN (Figura 1.1). A dobre hélice formada polo ácido desoxirribonucleico (ADN) é a estrutura entrecruzada que ilustra os beneficios do recoñecemento supramolecular. Constituída por unidades de pares de bases complementarias, Adenina (A), Citosina (C), Guanina (G) e Timina (T) enlazadas ó ácido nucleico pola súa cabeza azucre-fosfato, é a encargada do almacenamento da información molecular, no chamado código xenético. A increíble simplicidade e estabilidade desta superestrutura pode ser explicada en termos supramoleculares. A formación da dobre hélice, tamén chamada estrutura secundaria do ADN, a partir da estrutura primaria formada por cada unha das ramas da hélice, xorde de interaccións non covalentes tipo enlace de hidróxeno entre pares A-T e C-G.

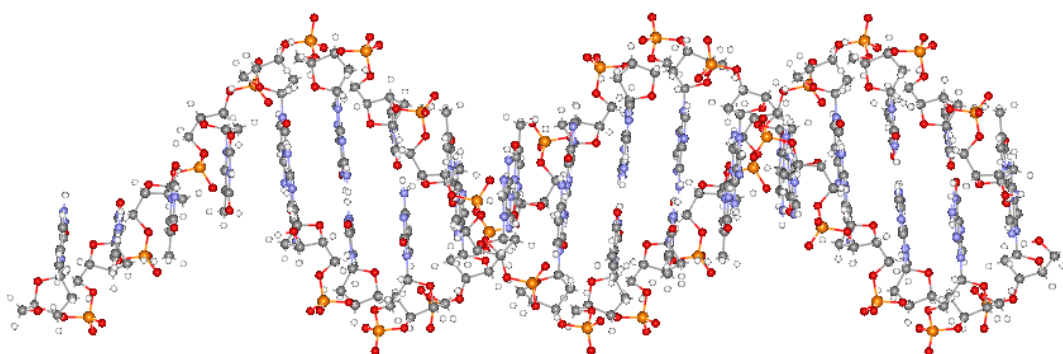


Figura 1.1: Estrutura do ADN.

O principio de complementariedade que rexe esta estrutura non só é un dos mecanismos de actuación para a construción de sistemas supramoleculares de indiscutible beleza, senón que ten unha gran importancia práctica. Así, por poñer un exemplo, nel está baseado o mecanismo de actuación de moitos dos antibióticos que todos empregamos hoxe en día.

O termo “Química Supramolecular” foi introducido no ano 1978^{6, 7} por Jean Marie Lehn (Premio Nobel de Química en 1987, xunto a Pedersen e Cram), polos seus estudos neste campo, e foi definida como a química das ensamblaxes moleculares e dos enlaces intermoleculares.⁶ Na actualidade esta definición é máis completa, e refírese á organización de entidades de gran complexidade que resultan da asociación de dúas ou máis especies químicas unidas por forzas intermoleculares.¹

A Química Supramolecular pódese dividir en dúas grandes áreas: a) as *supermoléculas*, que son especies discretas oligomoleculares obtidas por asociacións intermoleculares de poucos compoñentes (un receptor e un substrato) a través do recoñecemento molecular; e b) as *supramoléculas autoensambladas*, entidades polimoleculares, resultado da asociación espontánea dun número indefinido de compoñentes.

1.1.1. Interaccións non covalentes: forzas ó servizo do deseño supramolecular

Diciamos que a Química Supramolecular encárgase do estudo da organización de sistemas en estruturas non covalentes, organización debida á complementariedade de tamaño, forma e funcionalidades químicas. Esta rama explora e explota as forzas intermoleculares que son, en xeral, atraccións débiles, actuando a distancias curtas entre moléculas que teñen gran interese farmacolóxica, bioquímica, etc... Destas forzas destacan: as interaccións electrostáticas, os enlaces de hidróxeno, as interaccións π - π de apilamento molecular ou π - π *stacking*, as interaccións de Van der Waals ou forzas de dispersión e as interaccións hidrofóbicas. A través destas forzas as moléculas organízanse formando complexos temporais, que están constituídos por grupos de dúas ou máis moléculas que poden formar estruturas supramoleculares.

A enerxía dun enlace covalente típico varía desde $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ata $942 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no caso dun triple enlace estable, como o que presenta a molécula de N_2 . A forza ou enerxía das interaccións non covalentes empregadas na Química Supramolecular é moito máis feble, con valores que oscilan entre $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (forzas de dispersión) e $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (interaccións electrostáticas), pasando polos $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dun enlace de hidróxeno. Isto quere dicir que a efectividade dos enlaces supramoleculares radica na combinación efectiva e axeitada dalgunha destas interaccións. Analicemos brevemente estas interaccións:

a) As interaccións electrostáticas están baseadas en atraccións coulómbicas entre cargas opostas (Figura 1.2). As interaccións entre ións son non direccionais, mentres que nas interaccións ión-dipolo e dipolo-dipolo, os dipolos deben estar debidamente orientados para que se produza un enlace efectivo. Estas interaccións poden dar lugar a enlaces de gran fortaleza.

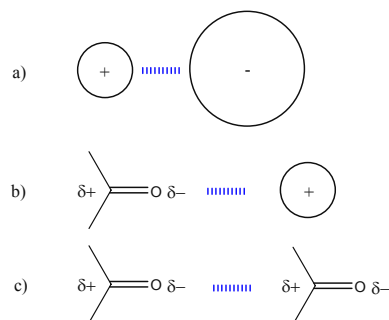


Figura 1.2: Interaccións electrostáticas a) ión-ión, b) ión-dipolo e c) dipolo-dipolo.

b) O enlace de hidróxeno é un tipo de interacción que se establece entre un átomo doador (D) e un aceptor (A) de protóns ($\text{D-H}\cdots\text{A}$). Ámbolos dous átomos (D e A) posúen carácter electronegativo, polo que o protón implicado no enlace de hidróxeno é compartido polos pares electrónicos de D e A.⁸ Esta interacción é moi importante en sistemas biolóxicos como proteínas ou ácidos nucleicos.⁹

En función da súa fortaleza, os enlaces de hidróxeno pódense clasificar en fortes, moderados e débiles. Son fortes cando as distancias D-H e $\text{H}\cdots\text{A}$ son semellantes e o ángulo $\text{D-H}\cdots\text{A}$ é próximo a 180° , polo que se considera que o enlace de hidróxeno ten unha contribución forte de carácter covalente. No caso dos enlaces de hidróxeno débiles, a distancia D-H é moi inferior a $\text{H}\cdots\text{A}$ e os ángulos de enlace varían entre 90 - 150° , sendo considerados neste caso como interaccións electrostáticas.⁸

c) As interaccións de apilamento π - π *stacking* danse en sistemas que conteñen aneis aromáticos. Poden ser de dous tipos “*cara con cara*” ou “*fío con cara*” (Figura 1.3), sendo tamén de natureza electrostática.

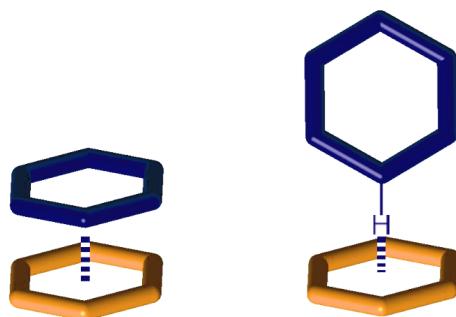


Figura 1.3: Interaccións de π - π stacking tipo “*cara con cara*” (esquerda) e “*fío con cara*” (dereita) entre aneis aromáticos.

d) O efecto hidrofóbico é unha forza direccional específica para a asociación de unidades apolares en disolución acuosa. Se colocásemos moléculas de auga rodeando a superficie apolar dunha cavidade hidrofóbica, estas ordenaríanse dando lugar a un conxunto estruturado (Figura 1.4). Isto conduce a dous importantes efectos termodinámicos, como son un aumento da entropía do sistema, e unha forza entálpica favorable (maximízanse as interaccións por pontes de hidróxeno entre as moléculas de auga ordenadas ó redor da cavidade apolar).

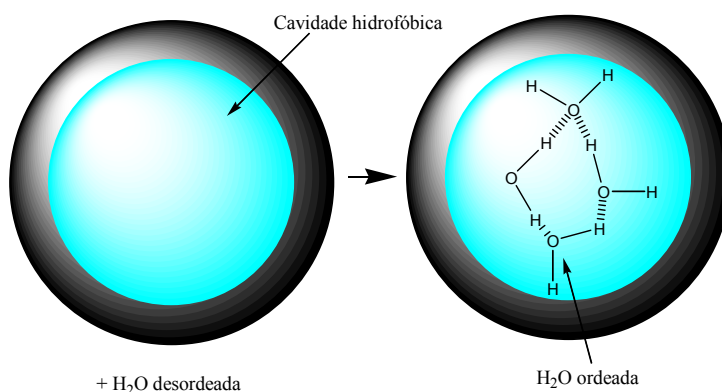


Figura 1.4: Orixe do efecto hidrofóbico.

e) As forzas de dispersión, tamén chamadas interaccións de Van der Waals, son forzas atractivas entre moléculas que se producen cando dipolos instantáneos, xerados en nubes electrónicas situadas ó redor de cada molécula, interactúan positivamente. Estas forzas supoñen unha fonte adicional de estabilización entálpica na coordinación dun *substrato* nunha cavidade hidrofóbica. Ó tratarse de interaccións non específicas é moi difícil o deseño de receptores baseados nelas.

A química de coordinación clásica, aquela que se refire á coordinación dun ión metálico a un ligando por doación de dous electróns para formar un enlace dativo, non é estritamente unha interacción non covalente, pero é unha ferramenta amplamente empregada pola Química Supramolecular. A combinación das preferencias coordinativas do ión metálico co deseño de ligandos específicos permitiron a creación dunha gran variedade de especies supramoleculares de topoloxías moi variadas.

Debemos finalmente sinalar que a repulsión estérica entre moléculas, supón unha diminución da fortaleza das interaccións entre elas e xoga, polo tanto, un papel fundamental na selectividade dos receptores no proceso de recoñecemento molecular, nos procesos de autoensamblaxe ou na estabilidade final dun complexo específico.

Introducción

1.1.2. Autoorganización e autoensamblaxe

Os termos *autoorganización* e *autoensamblaxe*¹⁰⁻¹⁶ non son exactamente o mesmo. Autoensamblaxe emprégase para designar a evolución dun sistema, a través de conexións espontáneas, dun número limitado de compoñentes e que desembocan na formación de entidades discretas ou poliméricas a través de interaccións supramoleculares.

A autoorganización pode considerarse como unha autoensamblaxe organizada, e inclúe a interacción (entre as diferentes partes do sistema) e integración (das distintas interaccións) que da lugar a un comportamento colectivo. Canto maior sexa o confinamento ou orde (1D, 2D, 3D) nas entidades autoensambladas, máis autoordenadas estarán.

Débese distinguir a autoensamblaxe e a autoorganización da *síntese plantilla*. A *plantillaxe*¹⁷⁻¹⁹ é un procedemento sintético que emprega especies diana, temporais ou permanentes, de natureza orgánica ou inorgánica, para a ensamblaxe paso a paso de estruturas moleculares ou supramoleculares. Sen embargo este fenómeno non é, estritamente falando, autoensamblaxe aínda que pode considerarse como un paso unitario do mesmo, que comprende moitos pasos que teñen lugar espontaneamente nunha única operación.

Existe, polo tanto, unha progresión nos termos referidos á xeración de orde nas estruturas supramoleculares: dende a *plantillaxe* ata a autoensamblaxe para rematar na autoorganización; cada un deles representa, conceptual e operacionalmente, un novo paso que inclúe ós anteriores.

Seguidamente consideraremos diversos sistemas autoensamblados.

*1.1.2.1. Sistemas autoensamblados π dador- π aceptor*²⁰

- Catenanos.^{21,22} Son moléculas consistentes en dous ou máis aneis macrocíclicos entrelazados. Unha vez formado o catenano (Figura 1.5), os aneis non poden separarse se non se rompe un enlace covalente. Os aneis poden ser equivalentes (homocatenano) ou diferentes (heterocatenano). O número de aneis entrelazados da lugar a un prefixo numérico: por exemplo, [2]catenano refírese a un catenano que consta de dous macrociclos entrelazados. Na maioría dos casos sintetízanse mediante autoensamblaxe a través de interaccións aromáticas π dador- π aceptor, aínda que tamén poden empregarse outras interaccións (enlaces de hidróxeno, ... etc).²³

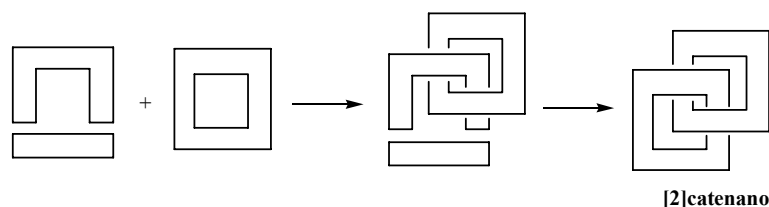


Figura 1.5: Esquema da síntese dun catenano.

- Rotaxanos.^{21, 24} Os rotaxanos son moléculas que consisten nunha fía central insertada dentro dun anel macrocíclico. Os extremos da fía sélanse con grupos voluminosos (tapóns) para evitar que a estrutura se desfaga. O número de aneis insertados na fía central dá lugar a un prefixo numérico: por exemplo, [3]rotaxano refírese a un rotaxano que consta de dous macrociclos nos que se inserta a fía central.

O método xeral de síntese de rotaxanos denomínase *enfiamento* (Figura 1.6).¹⁹ Habitualmente fórmanse por autoensamblaxe a través de interaccións aromáticas π dador- π aceptor, aínda que tamén poden intervir outros tipos de interaccións non covalentes.²⁵

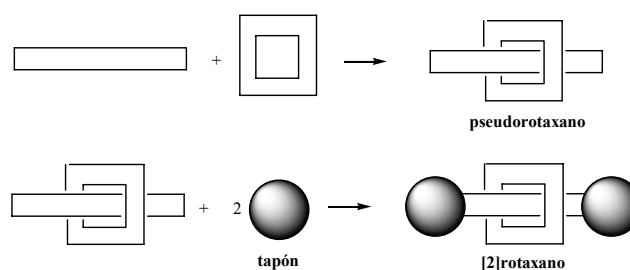


Figura 1.6: Síntese dun rotaxano por *enfiamento*.

1.1.2.2. Autoensamblaxes dirixidas por enlaces de hidróxeno

Existe unha gran variedade de estruturas supramoleculares autoensambladas a través de enlaces de hidróxeno. Entre todas elas destaca o ADN, coa súa estrutura de dobre hélice.²⁶ A elección do tamaño da molécula e a disposición dos enlaces en torno á súa estrutura, son fundamentais á hora de que se produza unha ensamblaxe correcta dos compoñentes. Seguidamente presentamos algunhas das estruturas baseadas neste tipo de interaccións:

- Rosetas, cintas e macrociclos supramoleculares. As rosetas e as cintas son polímeros supramoleculares formados por unidades que posúen grupos doadores e aceptores de enlaces de hidróxeno que se complementan eficazmente. A diferenza

Introducción

entre ambos é que as rosetas son polímeros cíclicos e as cintas son polímeros acíclicos. A lonxitude do polímero é directamente proporcional á fortaleza dos enlaces de hidróxeno. Os macrociclos supramoleculares son estruturalmente similares ás rosetas, pero non polimerizan.²⁷

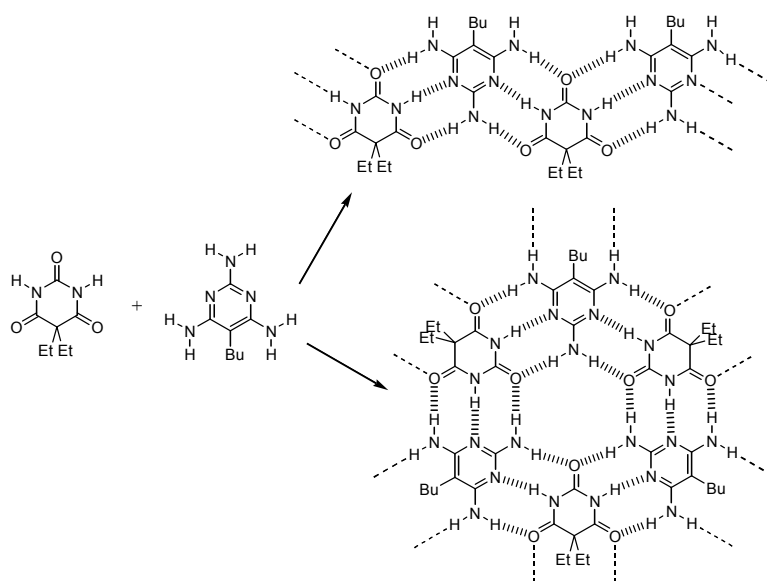


Figura 1.7: Autoensamblaxe dunha cinta (arriba) e un macrociclo supramolecular (abaixo) a partir do ácido barbitúrico e 2,4,6-triaminopirimidina.

- Nanotubos peptídicos. Son estruturas supramoleculares que se forman por autoensamblaxe de péptidos cíclicos a través de múltiples enlaces de hidróxeno. Variando o tamaño dos péptidos pódense obter nanotubos de diferente diámetro.²⁸

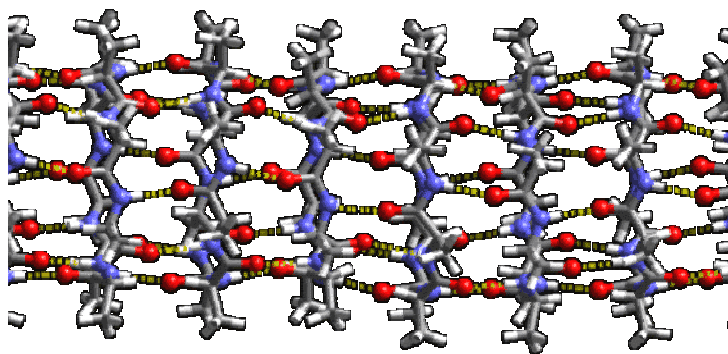


Figura 1.8: Nanotubo peptídico de Ghadiri.²⁸

1.1.2.3. Autoensamblaxes dirixidas por ións metálicos

Entran dentro deste grupo as estruturas metalosupramoleculares xeradas espontaneamente a partir de ligandos orgánicos e ións metálicos. Os ións metálicos poden ser considerados como centros que manteñen ós ligandos unidos e os orientan en determinadas direccións.

A formación de calquera complexo metálico a partir dun ligando orgánico e un ión metálico é, nun principio, un proceso que ocorre espontaneamente. A dificultade do proceso radica no deseño do ligando e na elección do ión metálico axeitado para conseguir estruturas definidas dun xeito controlado.

Os ións metálicos posúen propiedades únicas de gran importancia como compoñentes dos sistemas supramoleculares e como especies enlazantes para a autoensamblaxe:

1.- As preferencias xeométricas dun ión metálico dependen da súa carga, tamaño, estrutura electrónica e da natureza dos ligandos que o coordinan.

2.- Existe un amplo rango de fortalezas termodinámicas e estabilidades cinéticas nos enlaces metal-ligando, podéndose empregar esta diversidade para estabilizar diferentes tipos de estruturas.

3.- Posúen unha gran variedade de propiedades fotoquímicas, electroquímicas e reactivas.

4.- Posibilitan procesos de ensamblaxe reversibles (ensamblaxe-desensamblaxe).

5.- Son centros de interacción potencialmente variables, por interconversión entre estados de oxidación ou entre xeometrías de coordinación.

O resultado é que cada ión metálico posúe unhas propiedades electrónicas e coordinativas específicas que lle permiten controlar a xeometría da ensamblaxe molecular de maneira precisa, posibilitando, en determinadas ocasións, a reversibilidade do proceso e a elasticidade da estrutura supramolecular da que forma parte.

Existen moitas clases de complexos metálicos supramoleculares, algúns dos cales pasamos a describir de seguido:

1.1.2.3.1. Catenandos e rotaxanos. Un catenando é un catenano capaz de coordinarse a un ión metálico. Normalmente os catenatos (complexo catenando-

Introducción

metal) e os rotaxanos metálicos poden desmetalarse, nun proceso que se pode considerar como un tipo especial de síntese plantilla.^{20, 29}

1.1.2.3.2. *Helicatos metalosupramoleculares.* O termo helicato foi introducido por Jean Marie Lehn en 1987 para describir un complexo polimetálico de dobre fía con estrutura helicoidal.³⁰ Un helicato metalosupramolecular^{4, 31} é un complexo helicoidal constituído por unha ou máis fías orgánicas ensarilladas e coordinadas ó redor dunha serie de catións metálicos que definen o eixo da hélice. O concepto de helicato engloba desde compostos de coordinación clásicos ata complicadas supermoléculas helicoidais, os cales deben cumprir unha serie de requisitos:

1) Unha ou máis fías orgánicas acíclicas deben estar ensarilladas e coordinadas a catións metálicos a través de enlaces coordinados (enlaces dativos).³²

2) O eixo da hélice (liña imaxinaria que pasa a través dos centros metálicos) debe estar composto, polo menos, por dous catións, formando un oligómero polinuclear discreto.

1.1.2.3.2.1. *Partes dun helicato*

As fías orgánicas que definen un helicato poden ser descritas como unha sucesión de dominios enlazantes unidos por medio de espaciadores ou separadores (Figura 1.9).³³ Nos dominios enlazantes estarían os átomos doadores susceptibles de formar enlaces coordinados cos catións metálicos, mentres que o espaciador pode conter, ou non, átomos doadores.

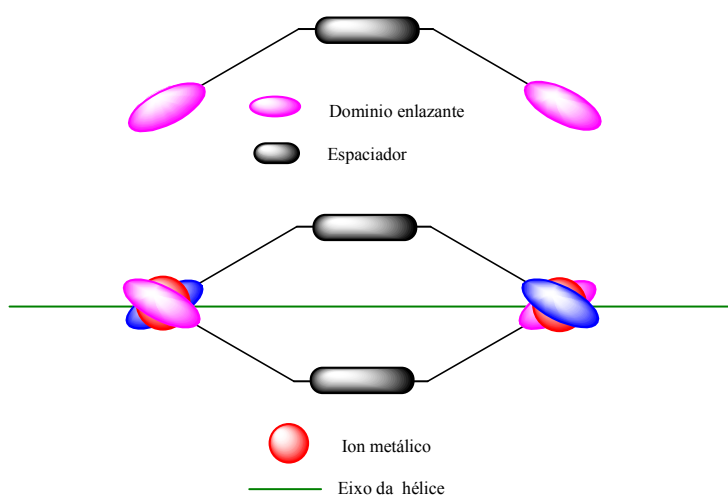


Figura 1.9: Partes dun helicato metálico.

1.1.2.3.2.2. Información intrínseca

A formación dun helicato depende das interaccións específicas que se establecen entre os catións metálicos e as fías orgánicas que actúan como ligandos.

Os catións metálicos posúen unha serie de propiedades intrínsecas moi útiles nos procesos de ensamblaxe como: gran variedade de números de coordinación e preferencias estereoquímicas, afinidade variable polas diferentes unidades enlazantes, propiedades electrónicas, magnéticas, espectroscópicas,...etc, que se expresan no helicato final formado.

Por outra banda, o deseño das fías moleculares é un factor fundamental na obtención de helicatos supramoleculares. Estes ligandos deben posuír dominios enlazantes ó longo da fía, de modo que coordinen efectivamente ós centros metálicos, así como espaciadores axeitados entre as unidades enlazantes. Estes espaciadores deben ser suficientemente ríxidos para previr a formación de especies mononucleares, pero, ó mesmo tempo, dabondo flexibles como para permitir un enrolamento das fías ó redor do eixo da hélice para formar compostos polinucleares estables.

1.1.2.3.2.3. Helicidade molecular

A helicidade dun helicato pódese deducir a partir das configuracións absolutas (P e M) dos ións metálicos que o forman. Existen dúas posibles situacións:

a) Se tódolos centros metálicos posúen a mesma configuración absoluta (PP ou MM), teremos un *helicato quiral*.

b) Se os ións metálicos teñen configuracións opostas (PM), a disposición dos ligandos é do tipo “*cara con cara*”, dando lugar a un complexo aquiral non helicoidal, denominado caixa supramolecular.³⁴

1.1.2.3.2.4. Clasificación dos helicatos

Os helicatos pódense clasificar en función do número de fías ensarilladas ó redor dos centros metálicos (Figuras 1.10-1.14). Dependendo de se están compostos dunha, dúas, tres ou catro fías denomínanse: *monohelicatos* (mononucleares³⁵⁻⁴³ e dinucleares⁴⁴), dihelicatos (dinucleares^{34,45-72}, trinucleares³⁰), trihelicatos (dinucleares,⁷³⁻⁷⁹ trinucleares,⁸⁰...) e tetrahelicatos.^{81, 82}

O noso grupo de investigación describiu recentemente unha nova vía de síntese de helicatos clúster a partir de ligandos tiosemicarbazona.⁸³ Os helicatos clúster son compostos helicoidais polinucleares nos que existe un núcleo central formado por varios ións metálicos entre os que se establecen interaccións metal-metal (Figura 1.11).

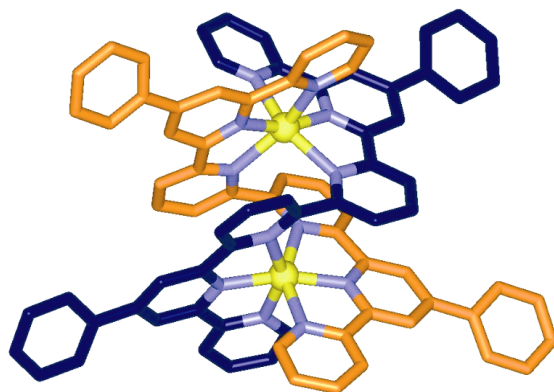


Figura 1.10: Dihelicato de Cu(II) sintetizado por Constable e colaboradores.⁴⁵

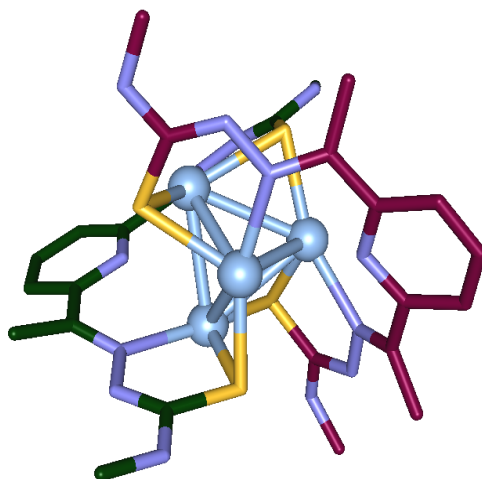


Figura 1.11: Dihelicato clúster de Ag(I) sintetizado polo noso grupo de investigación.⁸³

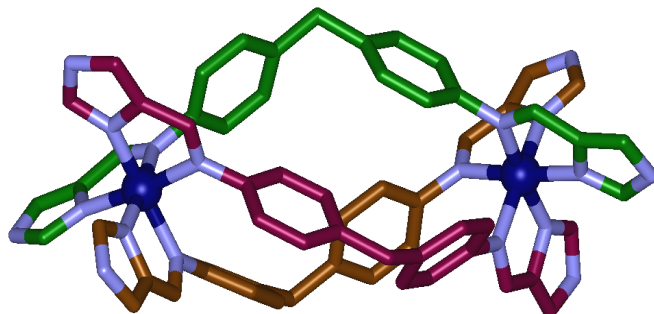


Figura 1.12: Trihelicato dinuclear de Fe(II), con ligandos tipo base de Schiff, sintetizado por Hannon e colaboradores.^{79b}

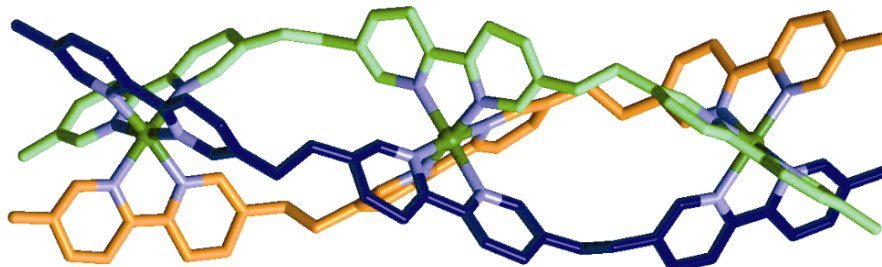


Figura 1.13: Trihelicato trinuclear de Ni(II), con ligandos polipiridínicos, sintetizado por Lehn e colaboradores⁸⁰

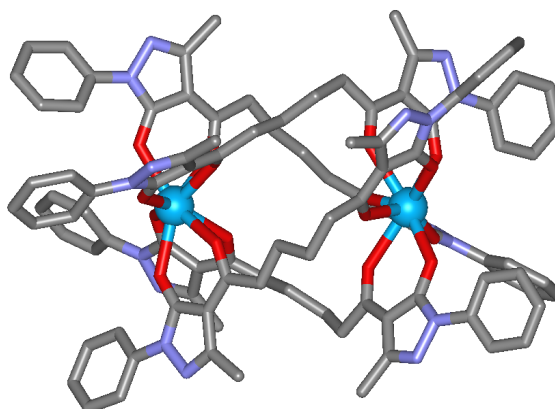


Figura 1.14: Tetrahelicato dinuclear de Th(IV) derivado dun ligando dicetonato sintetizado por Raymond e colaboradores.⁸¹

1.1.2.3.3. Caixas, polígonos e poliedros supramoleculares.⁸⁴ As caixas e polígonos supramoleculares son estruturas cíclicas bidimensionais compostas por ligandos orgánicos e ións metálicos. Os seus compoñentes, chamados “ladrillos de construción”, deben posuír unhas propiedades xeométricas determinadas, e clasifícanse en dous tipos, dependendo do valor do ángulo existente entre as súas dúas posicións enlazantes: 1) *ladrillos lineais*, se o ángulo é próximo a 180° e 2) *ladrillos angulares*, se o ángulo é menor de 180°.

1.1.2.3.3.1. Caixas

As caixas supramoleculares, tamén denominadas *mesocatos*,^{85, 86} fórmanse pola interacción de dous ligandos e dous ións metálicos. Prodúcese pola ensamblaxe de catro ladrillos angulares. Na maioría dos casos, os ligandos orgánicos posúen dúas

Introducción

unidades enlazantes bidentadas separadas por un espaciador de flexibilidade variable. Os ións metálicos, pola súa banda, adoitan ter xeometrías de coordinación plano-cadrada ou tetraédrica distorsionada.

Estes compostos obtéñense cando os ligandos orgánicos non se cruzan ó coordinarse ós dous centros metálicos, mentres que cando se cruzan, teremos unha estrutura de dobre hélice.⁸⁷ A diferenza química fundamental entre as caixas e os helicatos é que a configuración absoluta dos centros metálicos non é a mesma e polo tanto, cambia a quiralidade. Nun dihelicato dinuclear as configuracións absolutas dos centros metálicos son iguais (PP ou MM), o que indica que o composto é unha especie quiral. Sen embargo, nunha caixa as configuracións dos centros metálicos son diferentes (PM), o que implica que o complexo é aquiral (Figura 1.15).

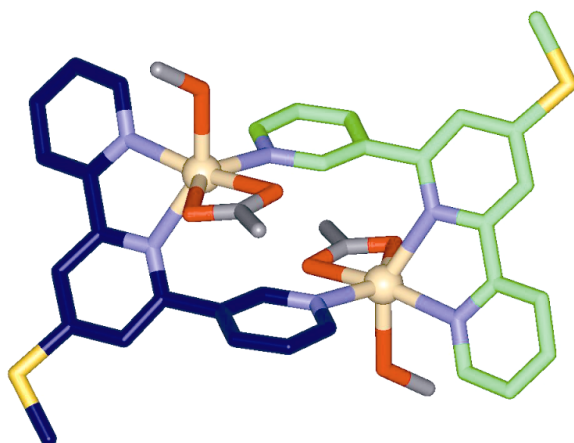


Figura 1.15: Caixa de Cd(II) sintetizado por Hannon e colaboradores.⁸⁶

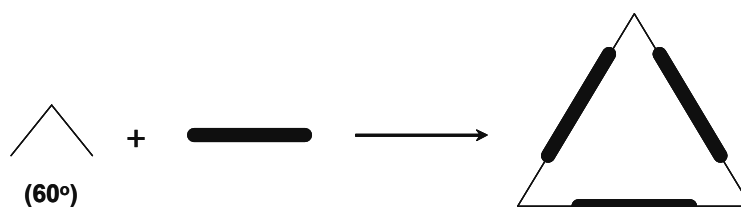
Ademais desta diferenza fundamental, existen cambios estruturais que nalgúns casos se verán reflectidos nos datos espectroscópicos dos complexos.

1.1.2.3.3.2. Polígonos

Os polígonos supramoleculares son tamén estruturas cíclicas bidimensionais. Entran dentro deste grupo os triángulos,⁸⁸ cadrados,^{89, 90, 91} pentágonos, hexágonos e heptágonos supramoleculares.⁹² En todos eles, a autoensamblaxe tamén require a combinación dun número determinado de subunidades con xeometrías específicas. Normalmente, os ladrillos lineais son ligandos orgánicos que posúen dúas unidades enlazantes separadas por un espaciador lineal ríxido, mentres que os ladrillos angulares

son ións metálicos con xeometrías e números de coordinación que satisfagan as necesidades angulares da estrutura en cuestión.

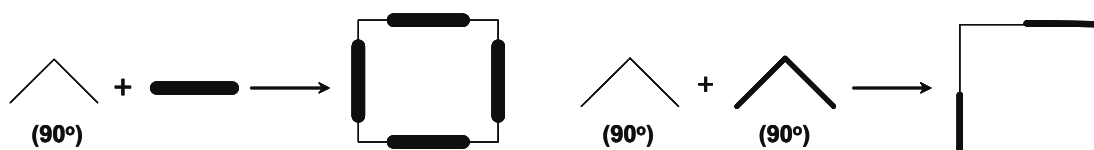
a) Triángulo: un triángulo supramolecular constrúese a través da ensamblaxe de tres ladrillos lineais (180° entre as posicións enlazantes) e tres ladrillos angulares de 60° (Esquema 1.1). Os exemplos deste tipo de compostos son escasos, xa que poden atoparse en equilibrio coas moléculas cadradas que resultan termodinamicamente máis estables.



Esquema 1.1: Formación dun triángulo supramolecular.

Algúns destes complexos foron estudados como receptores de anións,⁹³ en especial de nitratos e fosfatos, anións que están implicados en temas relacionados con polución medioambiental, ó xerarse en cantidades importantes co uso masivo de fertilizantes e deterxentes.⁹⁴

b) Cadrado: un cadrado pode formarse pola combinación de catro ladrillos lineais e catro angulares de 90° , ou ben catro ladrillos angulares de 90° (Esquema 1.2).^{89, 95}



Esquema 1.2: Formación dun cadrado supramolecular.

Os cadrados fórmanse baixo control termodinámico. Mediante algúns estudos chegouse a establecer que o equilibrio entre especies diferentes é función da concentración. Así, cando se leva a cabo a reacción a baixas concentracións, o cadrado atópase en equilibrio dinámico coa especie triangular, mentres que a altas concentracións predomina a especie cadrada.⁸⁸

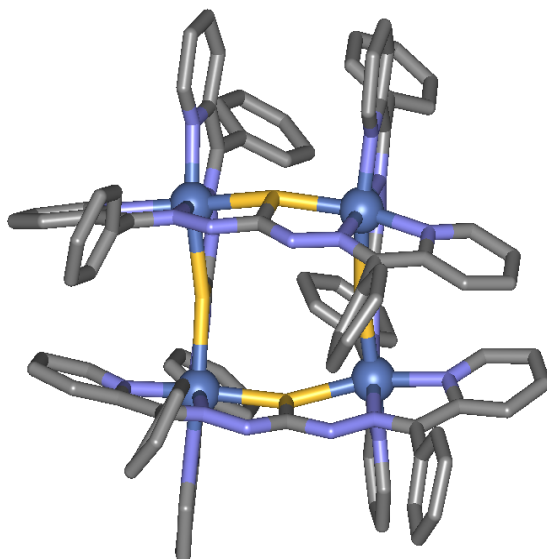
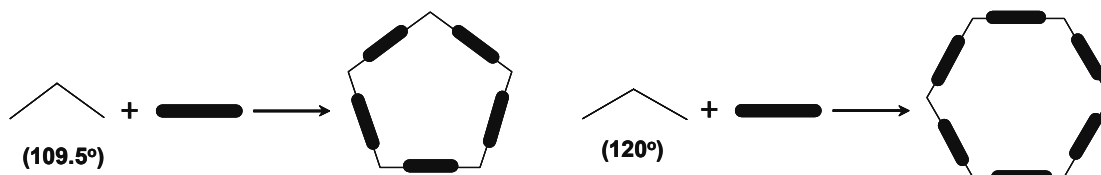


Figura 1.16: Cadrado molecular de níquel(II) derivado dun ligando tiocarbazona.^{91b}

En xeral, observouse que os equilibrios entre triángulos e cadrados moleculares dependen de factores como a concentración, o impedimento estérico do receptor e da capacidade de encapsular moléculas hóspede.⁹⁶

c) Pentágonos e Hexágonos: os pentágonos obtéñense mediante a ensamblaxe de cinco ladrillos lineais e cinco angulares de 109.5° , mentres que os hexágonos se forman acoplando seis ladrillos lineais e seis angulares de 120° (Esquema 1.3).⁹² Estas dúas xeometrías son menos frecuentes que as citadas anteriormente. Normalmente soe establecerse un equilibrio entre os dous compostos dependendo da concentración no medio de reacción. A concentracións altas a especie maioritaria é a hexagonal mentres que, se diminuímos a concentración, obsérvase a especie pentagonal como maioritaria.



Esquema 1.3: Formación dun pentágono e dun hexágono supramolecular.

d) Heptágonos: Os compostos con esta xeometría son máis escasos debido á dificultade de ensamblar un maior número de ladrillos angulares.⁹⁷

1.1.2.3.3. Poliedros

Os complexos poliédricos, tamén chamados clústers de coordinación ou *xaulas* supramoleculares (Figura 1.17),⁹⁸⁻¹⁰¹ son arquitecturas tridimensionais de alta simetría compostas por ligandos orgánicos e ións metálicos.

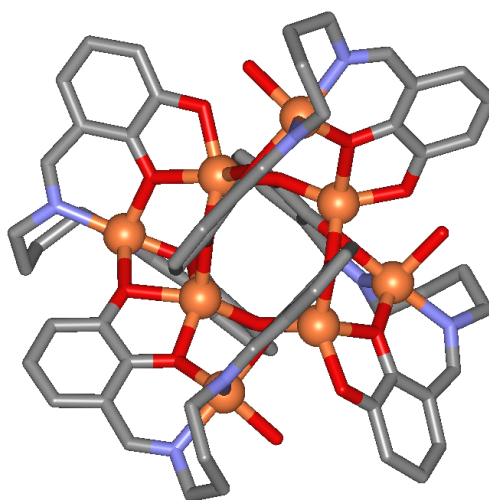


Figura 1.17: Estrutura cristalina dunha xaula supramolecular formada por 8 ións Zn(II) e 4 ligandos base de Schiff.¹⁰¹

A estratexia no deseño destas estruturas é moito máis complicada que no caso dos seus análogos bidimensionais porque require a interacción de máis compoñentes e porque, polo menos, unha das clases de ladrillos de construción debe posuír máis de dúas posicións de enlace. Normalmente, os ladrillos lineais son ligandos orgánicos con dúas unidades enlazantes separadas por espaciadores ríxidos, mentres que os ladrillos angulares son ións metálicos con xeometrías de coordinación tridimensionais.

A autoensamblaxe de ladrillos lineais e angulares permite formar *xaulas* de maior tamaño que no caso da síntese covalente convencional, aumentando así o tamaño da cavidade interna que podería ser empregada para captar outras moléculas.¹⁰² Os poliedros supramoleculares poden presentar propiedades interesantes como son actividade catalítica, recoñecemento molecular, propiedades magnéticas ou eléctricas, ... etc.

1.1.2.3.4. Nós. Os nós están compostos dunha única fía molecular que se entrelaza consigo mesma en tres puntos diferentes. A estratexia da síntese é a seguinte (Figura 1.18): o primeiro paso consiste en formar un helicato dobre dinuclear e o

Introducción

segundo implica a conexión, a través dos grupos enlazantes axeitados, dos extremos da dobre hélice para formar o nó metálico. Os nós metalosupramoleculares así formados pódense desmetalalar para dar o correspondente nó supramolecular.^{20,103-105}

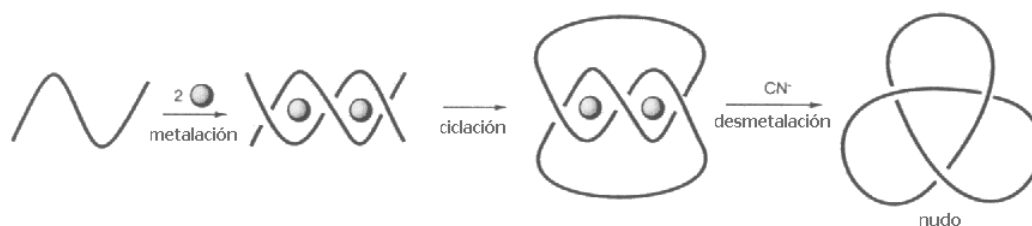


Figura 1.18: Estratexia da síntese dun nó supramolecular.

1.1.2.3.5. Estanterías, esqueiras e reixiñas. Unha *estantería* supramolecular está constituída por un ligando lineal ríxido con múltiples centros enlazantes, varias unidades dun ligando de estrutura plana capaz de coordinar a un ión metálico, e os correspondentes ións metálicos, que actúan como “*cemento*” da estantería.

Se variamos a estrutura das moléculas planas para que poidan coordinar a dous ións metálicos actuando de ponte entre eles, obteremos unha *esqueira* supramolecular.

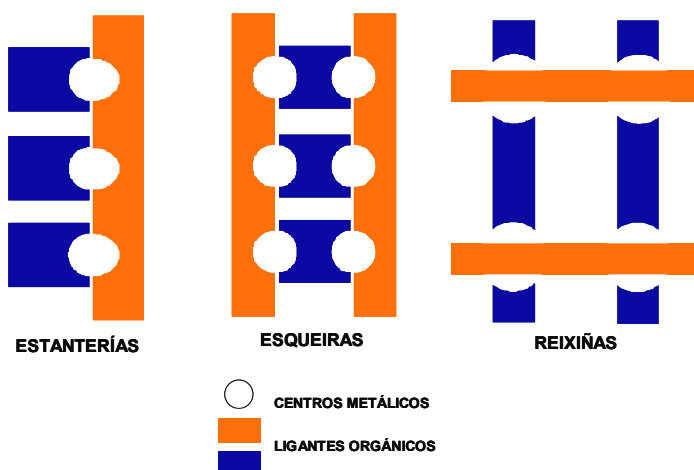


Figura 1.19: Representación esquemática dunha estantería (a), dunha esqueira (b) e dunha reixiña (c) supramolecular.

As *reixiñas* supramoleculares son estruturas extremadamente complexas nas cales non existen ligandos planos (só fías ríxidas polidentadas e ións metálicos), e onde o ión metálico é o verdadeiro responsable da construción supramolecular.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸

1.1.2.3.6. Zeolitas. As zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que ó deshidratarse desenvolven, no cristal ideal, unha estrutura porosa con diámetros de poro de 3 a 10 Å (Figura 1.20). Son materiais tremendamente estables e con importantes aplicacións en catálise heteroxénea, intercambio iónico ou en fenómenos de adsorción.¹⁰⁹

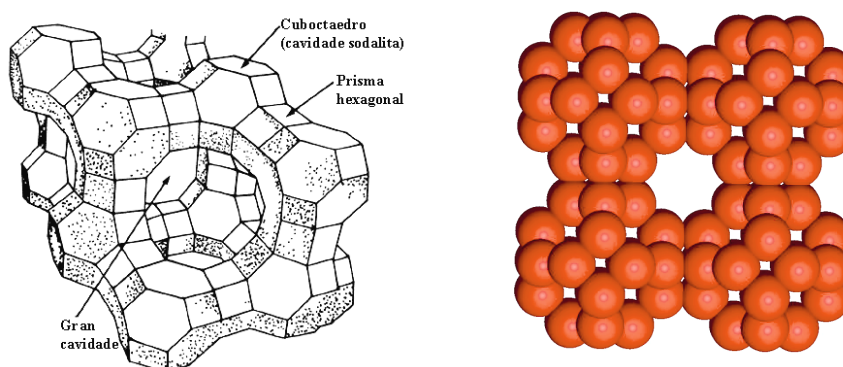


Figura 1.20: Estrutura dunha zeolita faujasita, onde se pode apreciar a gran cavidade central (esquerda). Estrutura cristalina da zeolita A (dereita).

Nos últimos anos estudáronse diferentes métodos para xerar estruturas porosas metalorgánicas tridimensionais análogas ás zeolitas.¹¹⁰ Unha das estratexias que se seguiron é forzar a autoensamblaxe e a autoorganización de ligandos orgánicos e ións metálicos a través de enlaces coordinados. A existencia de innumerables ligandos, diferentes ións metálicos e variadas xeometrías de coordinación implica un amplo rango de posibilidades de conexión. De tódalas clases de análogos de zeolitas así obtidas, as máis importantes son aquelas compostas por redes metalorgánicas ordenadas en capas e que posúen canles orientados perpendicularmente a ditas capas.¹¹¹ Nalgúns casos a ordenación en capas é debida a interaccións de π -stacking entre os aneis aromáticos dos ligandos.¹¹²

1.1.2.3.7. Dendrímeros. Os dendrímeros metalosupramoleculares son polímeros autoensamblados a través de enlaces coordinados metal-ligando, que medran a partir dun complexo central.

Serroni e colaboradores sintetizaron en 1992 o primeiro dendrímero autoensamblado (Figura 1.21).¹¹³ O primeiro paso da síntese consistiu na obtención do centro do dendrímero. O complexo $[\text{Ru}(2,3\text{-dpp})_3]^{2+}$ contén tres posicións de enlace separadas que poden enlazarse ós complexos “*ladrillo*” (usando a mesma terminoloxía

Introducción

que nas caixas, polígonos e poliedros supramoleculares), $[\text{Ru}(2,3\text{-Medpp})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. A interacción destas dúas subunidades crea, nunha primeira instancia, un complexo tetranuclear de primeira xeración.

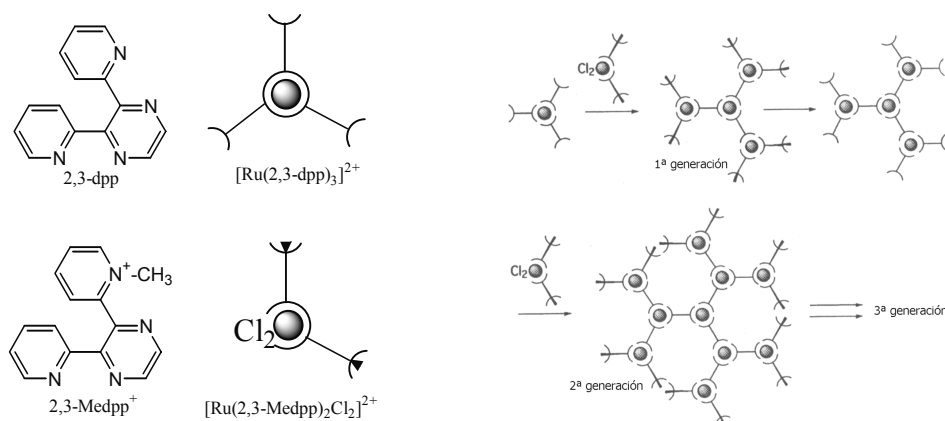


Figura 1.21: Formación dun dendrímero metalosupramolecular.

Esta especie non é capaz de coordinar a outros complexos de rutenio, debido á presenza dos nitróxenos piridínicos metilados. Sen embargo, despois da eliminación dos metilos, o complexo tetranuclear pode reaccionar con outras unidades de $[\text{Ru}(2,3\text{-Medpp})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ para formar un dendrímero de segunda xeración. O proceso repítese ata chegar a un complexo con 22 ións metálicos e un tamaño de 5 nm.

1.1.3. Deseño dos ligandos

A formación dunha determinada arquitectura supramolecular a través da autoensamblaxe dos seus compoñentes depende principalmente: 1) dos efectos derivados da interacción dos compoñentes co medio (moléculas de disolvente, especies iónicas en disolución); 2) das propiedades enlazantes dos compoñentes, como son as preferencias coordinativas dos ións metálicos ou a información intrínseca existente nas unidades enlazantes dos ligandos; 3) das propiedades estruturais específicas dos ligandos, como son o tamaño, a flexibilidade ou a forma das fías, así como o tamaño e natureza dos átomos dadores do dominio enlazante; 4) das interaccións non covalentes tanto intra como intermoleculares que se produzan.

Para iso leváronse a cabo diversos estudos acerca de como varían as estruturas obtidas se realizamos variacións nalgún deses parámetros:^{48, 70, 77, 79, 102, 114-116}

- Téñense realizado estudos acerca de cómo variacións na lonxitude do espaciador alquílico entre as dúas unidades enlazantes dun ligando orgánico poderían

favorecer a formación dun trihelicato fronte á do seu análogo non helicoidal, un mesocato ou *caixa*. Nun principio pensouse que un aumento no tamaño do espaciador alifático favorecería a formación do trihelicato fronte ó mesocato.^{57, 117} Sen embargo, trala obtención dun trihelicato e un mesocato derivados do mesmo ligando, aínda con diferentes ións metálicos, a anterior teoría perdeu vixencia.¹¹⁵

- Tamén se ten estudado a influencia do ión metálico, comprobando que tipo de ións xeran dihelicatos ou caixas e cales monohelicatos.¹¹⁸⁻¹²¹

Son só dous exemplos significativos entre moitos outros. O único certo é que existen moi variados factores que inflúen na autoensamblaxe de especies supramoleculares e o fan conxunta e/ou sinerxicamente, pero semella que nunca na mesma medida. É necesario, polo tanto, seguir investigando sobre estas estruturas para coñecer mellor cales son as leis que obedecen os procesos de autoensamblaxe supramolecular.

Nos últimos anos, o noso Grupo de Investigación levou a cabo numerosos estudos coordinativos empregando unha grande variedade de ligandos bases de Schiff, algúns dos cales deron lugar a entidades supramoleculares de notable interese. Así por exemplo obtivéronse dihelicatos trinucleares de Cu(II)¹²² (Figura 1.22) ou xaulas hexanucleares de Zn(II)¹⁰¹ con ligandos derivados de *salen*.

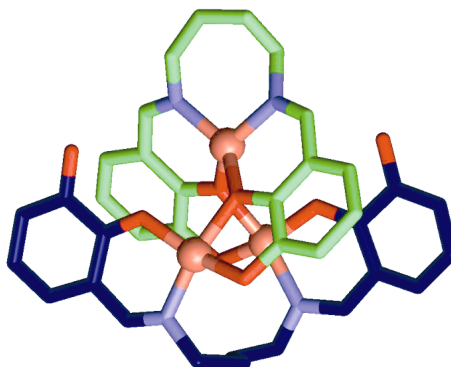


Figura 1.22: Dihelicato trinuclear de Cu(II), cun ligando base de Schiff derivado de *salen*.¹²²

O estudo coordinativo de ligandos base de Schiff tetradentados ou pentadentados imino-amino derivados de tosil, deu lugar a monohelicatos, dihelicatos ou caixas dependendo da natureza do espaciador existente no ligando e do metal empregado.^{120, 123} Asimesmo estudouse a influencia do metal na obtención de

Introducción

especies *bishelicoidais* dinucleares a partir de ligandos hidrazona $[N_3O_2]$ pentadentados.^{118, 119, 124}

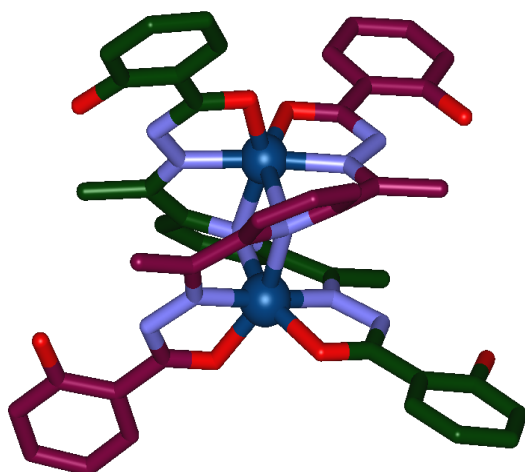


Figura 1.23: Helicato dinuclear derivado de hidrazona $[Ni_2(H_2daps)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$.

Sen embargo, os resultados máis salientables obtidos polo noso grupo de investigación no campo da autoensamblaxe supramolecular foron obtidos a partir de ligandos tiosemicarbazona. Sobre eles trataremos máis polo miúdo no apartado 1.2.4.

1.1.4. Aplicacións dos compostos metalosupramoleculares

Nos últimos anos a área da Química Supramolecular ten experimentado un enorme pulo polas propiedades que poden presentar os diferentes compostos metalosupramoleculares e que poden ser de gran importancia en campos moi diversos como a Química de Materiais e a Bioloxía Molecular. Pasaremos a comentar brevemente algunhas destas aplicacións.

1.1.4.1. Propiedades magnéticas

O noso grupo de investigación ten atopado que algúns helicatos supramoleculares presentan interesantes comportamentos magnéticos,¹²⁵ o que demostra que os principios da autoensamblaxe supramolecular poden ser empregados para a obtención de novos materiais magnéticos.

1.1.4.2. Propiedades luminescentes

Licchelli e colaboradores estudaron en profundidade algunhas das propiedades fotofísicas dos compostos supramoleculares, como a fluorescencia,¹²⁶ a emisión exciplexa,¹²⁷ ou a emisión excímera.¹²⁸

Estudos de modelización de diferentes di- e trihelicatos, amosaron que en todos eles o enrolamento das fías ó redor do eixo da hélice da lugar a estruturas compactas onde os ións metálicos non son facilmente accesibles. Os estudos fotofísicos dos dihelicatos $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2]^{2+}$ (Figura 1.24) estableceron que neles os metais están o suficientemente protexidos de interaccións exteriores (como por exemplo procesos de *quenching* debidos ó disolvente ou á presenza de anións) como para dar lugar a procesos luminescentes.¹²⁹ A existencia de mínimas distorsións na xeometría de coordinación destes dihelicatos polipiridínicos pode dar lugar a que os ións metálicos interaccionen co medio provocando una diminución total da luminescencia.¹³⁰ Esta propiedade empregouse para sintetizar helicatos fluorescentes de ións lantánidos para o seu uso como marcadores fluorescentes do citoplasma de células animais.¹³¹

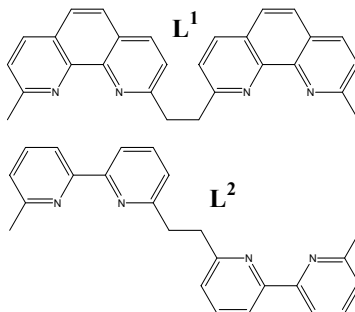


Figura 1.24: Dihelicatos $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2]^{2+}$.¹²⁹

Hannon e colaboradores¹³² tamén utilizaron as propiedades luminescentes dalgúns helicatos para a súa posible interacción co ADN.

1.1.4.3. Propiedades biolóxicas

A información que garda o ADN depende da secuencia de bases que o compoñen e que é recoñecido por outras biomoléculas en función do tamaño e a forma molecular dos surcos maior ou menor, da existencia de cavidades hidrofóbicas ou átomos doadores-aceptores de hidróxeno.¹³³ Existe unha gran variedade de biomoléculas naturais que interaccionan co ADN mediante enlaces non covalentes, modificando a estrutura do ADN para realizar a súa función biolóxica ou ben para

Introducción

facilitar ou impedir o enlace doutras moléculas. O deseño e síntese de axentes que controlen a estrutura do ADN presenta un gran número de aplicacións potenciais: activar/desactivar procesos como a replicación ou transcrición, controlar o seu pregamento, desenvolver novos métodos estruturais para estudar o propio ADN e o seu enlace cos novos fármacos a ensaiar, ... etc.

De entre os metalofármacos anticanceríxenos máis coñecidos, aqueles que conteñen platino, como o *cis*-platino, e que se enlazan covalentemente ó ADN, demostraron estar entre os medicamentos máis efectivos. Sen embargo, os efectos secundarios destes compostos fai necesaria a posta a punto de novos fármacos que actúen a moi diferentes niveis moleculares.

O estudo da interacción non covalente entre complexos metálicos e o ADN é unha área moito menos desenvolvida que a dos compostos de Pt que interaccionan covalentemente.¹³⁴ Os compostos de coordinación metálicos son particularmente axeitados para a interacción non covalente co ADN debido tanto á polarización producida entre os átomos dadores e aceptores nos enlaces de hidróxeno, como á carga positiva dos ións metálicos que contribúen enerxeticamente ó enlace non covalente co ADN aniónico. O estudo neste campo centrouse fundamentalmente en complexos de rutenio con polipiridinas así como en complexos con unidades intercalantes (ou unha combinación de ámbolos dous motivos).^{135, 136}

Jean Marie Lehn foi o primeiro en explorar as interaccións dos helicatos co ADN, describindo a interacción entre o ADN e unha dobre hélice supramolecular de cobre,¹³⁷ o que abriu un amplo e interesante campo de estudo para numerosos científicos. O traballo pioneiro realizado por Hannon e colaboradores profunda nesta liña, demostrando que helicatos tetracatiónicos supramoleculares se enlazan fortemente ó ADN e inducen o seu enrolamento molecular (Figura 1.25).^{73, 138}

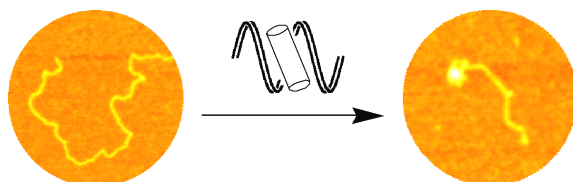


Figura 1.25: Imaxe AFM do ensarillamento que o helicato $[\text{Fe}_2(\text{L}-\text{CH}_2)_3]^{4+}$ provoca no ADN.¹³⁸

En 2006 de novo Hannon e colaboradores, estudando a interacción dos helicatos metalosupramoleculares con plásmidos lineais, estableceron unha nova

forma de interacción dos helicatos, debido á obtención dunha estrutura en forma de *3-way junction* (Figura 1.26).¹³⁹ Nesta estrutura producíanse interaccións de tipo electrostático entre a carga positiva do helicato e a carga negativa dos grupos fosfato do ADN e de tipo π -stacking entre os aneis fenilo do helicato e as bases timina e a adenina.

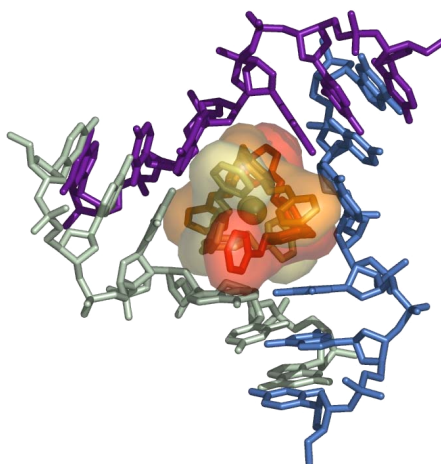


Figura 1.26: Estrutura *3-way junction* obtida por Hannon para un trihelicato de Fe e plásmidos lineais.¹³⁹

Considerando as propiedades antitumorais dalgúns compostos de rutenio, Hannon e colaboradores¹⁴⁰ estudaron a interacción de diferentes helicatos de rutenio insaturados, con posicións de coordinación vacantes cos que se pode unir directamente ó ADN. Con todo tamén se estableceu que helicatos saturados derivados deste metal presentan unha notable interacción co ADN.^{79c}

1.1.4.4. Propiedades físico-químicas

As máquinas moleculares¹⁴¹ son sistemas onde un dos compoñentes pode interconvertirse entre dúas topoloxías diferentes, facendo que un dos fragmentos se mova con respecto ó conxunto da molécula, ou ben que toda a molécula se reorganice entre dúas conformacións diferentes. Os estímulos ou causas que orixinan o cambio conformacional pode ser de diferente natureza como electroquímica, química ou fotoquímica.

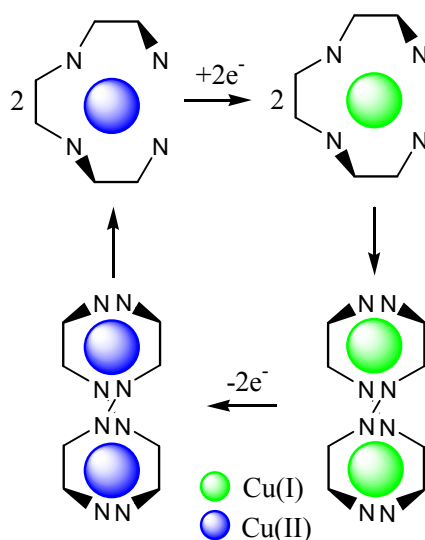


Figura 1.27: Máquina molecular, baseada nun sistema Cu(II)/Cu(I), deseñada por Fabrizzi e colaboradores.⁵⁰

Lehn describiu no ano 1984¹⁴² un sistema composto por ións Cu(II)/Cu(I) e ligandos quarterpiridina, nos cales se podía controlar electroquímicamente o proceso de autoensamblaxe-desensamblaxe dunha dobre hélice. Partindo dun complexo monomérico de Cu(II), podíase obter a dobre hélice dimérica de Cu(II) por redución electroquímica. O proceso podía ser invertido por oxidación electroquímica dos ións Cu(I) da dobre hélice, aínda que o proceso fose moito máis lento. Moitos outros grupos como o de Fabrizzi (Figura 1.27) e Sauvage (Figura 1.28) traballaron neste campo durante os últimos anos.^{50, 55, 143}

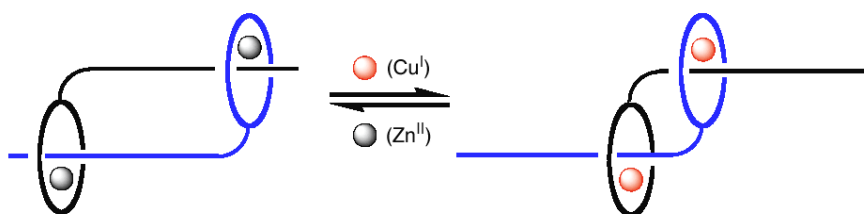


Figura 1.28: Músculo molecular, baseado nun sistema Cu(I)/Zn(II), deseñado por Sauvage.

1.1.4.5. Propiedades catalíticas: nanoreactores

Unha propiedade interesante que teñen mostrado algúns polígonos e poliedros metalosupramoleculares é a de presentar actividade catalítica, podendo actuar como nanoreactores nos que levar a cabo reaccións químicas dun xeito selectivo (Figura 1.29). Fujita demostrou que unha supramolécula octaédrica autoensamblada a partir de $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]$ e (2,4,6-(3'-piridina)triacina) actúa como catalizador no proceso de oxidación de estireno con auga, para producir acetofenona cun rendemento do 86%.^{102b}

Fujita tamén ten estudado un poliedro en forma de cunca para levar a cabo o proceso de condensación de trialcoxisilanos (Figura 1.29).¹⁴⁴ O tamaño da súa cavidade resulta axeitado para capturar e poñer en contacto 3 ou 4 moléculas de trialcoxisilano e, deste xeito, producir a condensación orixinando selectivamente tricloalcoxisilano, o cal non puido ser preparado por outras vías.

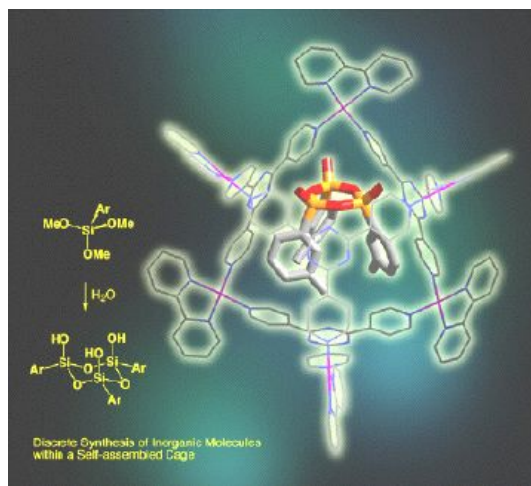


Figura 1.29: Formación de un trialcoxisilano no interior dunha cunca supramolecular.¹⁴⁴

Este proceso de síntese é dalgunha forma análogo ós que teñen lugar nas cavidades de certas zeolitas denominados sínteses tipo “*ship-in-a bottle*”.¹⁴⁵ Este tipo de poliedros moleculares tamén teñen demostrado ser nanoreactores axeitados para numerosos procesos, como son a oxidación fotoquímica de alcanos (Figura 1.30), a fotooxidación de arenos ou a adición radicalaria a 1,4 *o*-quinonas, entre os numerosos exemplos descritos.¹⁴⁶

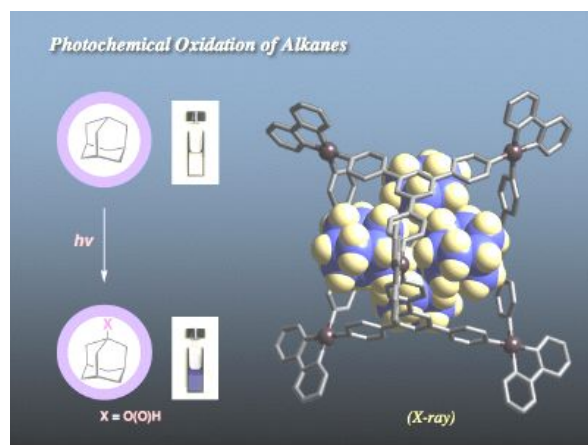


Figura 1.30: Reacción de oxidación fotoquímica dun alcano que ten lugar nun octaedro supramolecular deseñado por Fujita.^{146a}

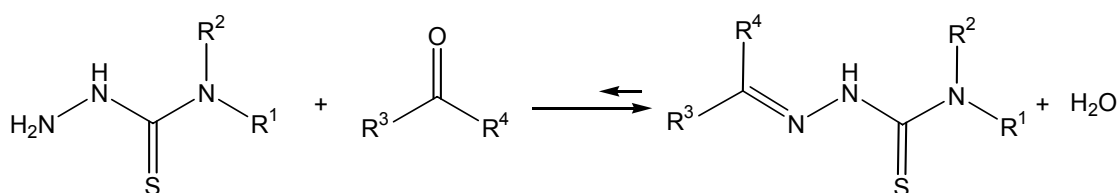
1.2. Ligandos base de Schiff tiosemicarbazona

1.2.1. Características xerais

As tiosemicarbazonas son ligandos de moito interese debido á súa grande versatilidade como sistemas doadores, á variedade de especies químicas que forman¹⁴⁷ e ó importante e amplo tipo de reaccións ás que poden dar lugar, dependendo estas características, en grande medida, da súa diversidade estrutural a cal ven determinada polos grupos R substituíntes nos compostos de partida.

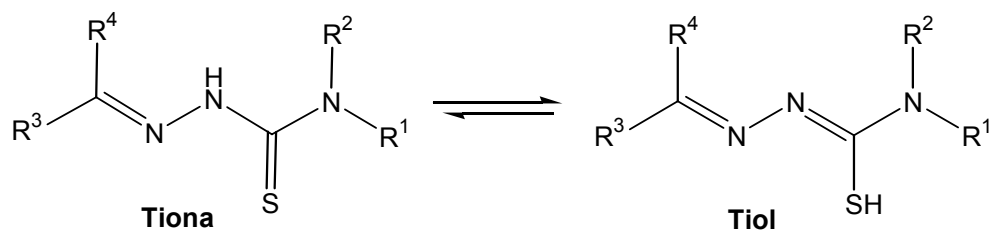
1.2.1.1. Obtención e equilibrios en disolución

Estes ligandos sintetízanse mediante unha reacción de condensación entre unha tiosemicarbazida e un composto carbonílico (aldehído ou cetona) dando lugar ó que se denominan bases de Schiff tiosemicarbazona (Esquema 1.4).



Esquema 1.4: Síntese dunha base de Schiff tiosemicarbazona.

En disolución as tiosemicarbazonas establecen un equilibrio tautomérico tiol-tiona que depende do pH do medio, aínda que no estado sólido a forma máis estable é a forma tiona^{148, 149, 150} (Esquema 1.5), existindo en ámbolos dous casos unha deslocalización de carga a través da estrutura.

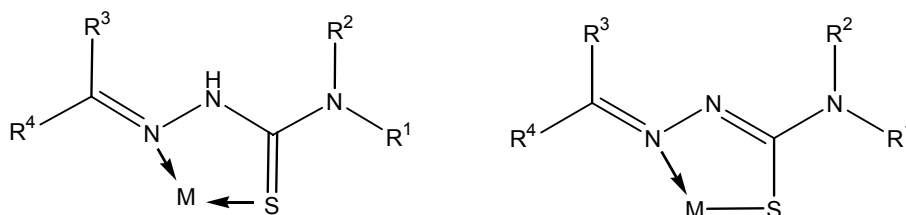


Esquema 1.5: Equilibrio tautomérico en disolución.

1.2.1.2. Posibilidades de coordinación

As tiosemicarbazonas poden actuar como ligandos neutros coordinándose ó metal a través da súa forma tiona ou como ligandos aniónicos coordinándose a través da forma tiolato (Esquema 1.6), obténdose así complexos catiónicos ou neutros. Nalgúns complexos de cobalto(III) e cobre(II) chegouse a illar unha mestura de ámbalas dúas formas tautoméricas,¹⁵¹ relacionándose este feito cun proceso de oxidación dos ións metálicos a partir do estado di- e monovalente, respectivamente.

Na maioría dos complexos metálicos a coordinación dos ligandos tiosemicarbazona prodúcese a través do átomo de xofre e do nitróxeno imínico ou azometínico dando lugar á formación dun anel quelato de cinco membros moi estable termodinamicamente. No caso de introducir substituíntes no átomo de xofre, a coordinación podería producirse a través dos átomos de nitróxeno hidracídico¹⁵² ou tioamídico,¹⁵³ aínda que este comportamento é menos habitual.

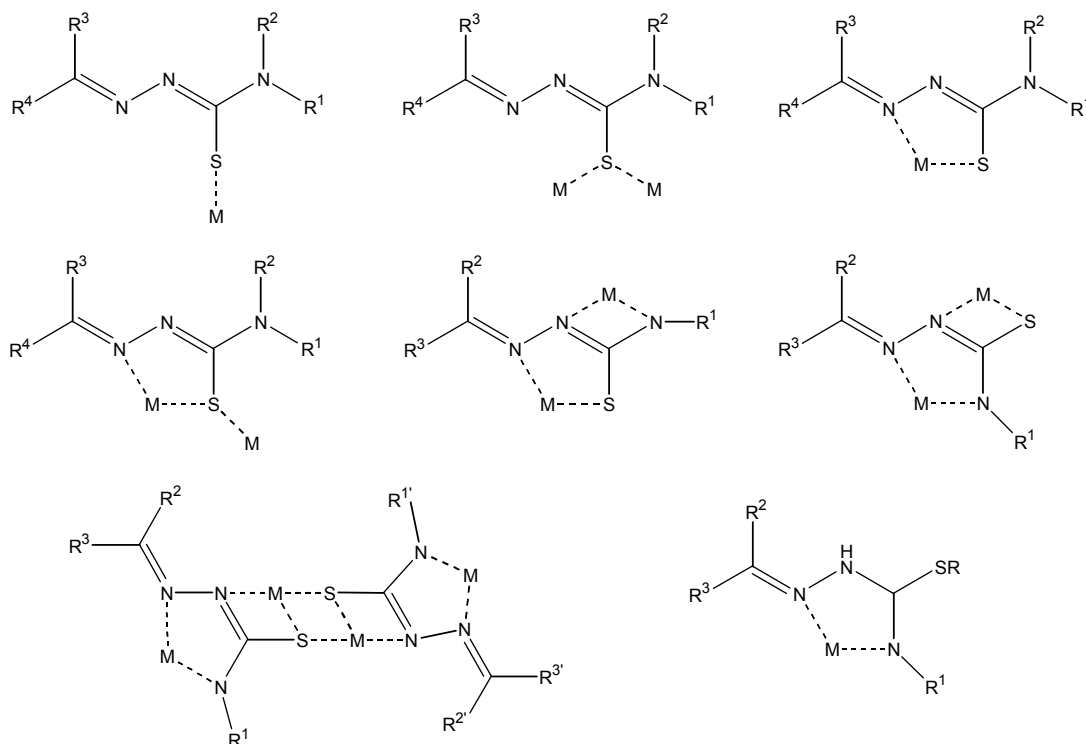


Esquema 1.6: Coordinación máis habitual dos ligandos tiosemicarbazona ó ión metálico.

A presenza de varios átomos dadores na cadea tiosemicarbazona aumenta as súas posibilidades coordinativas, atopándose exemplos nos que existe interacción con máis dun centro metálico.¹⁴⁷ Ademais a denticidade dos ligandos tiosemicarbazona pode aumentar coa existencia de átomos dadores adicionais nos grupos substituíntes R. Deste xeito, en función do precursor carbonílico poderemos obter ligandos mono- ou bístiosemicarbazona que se poden comportar como tridentados,¹⁵⁴ tetradentados,¹⁵⁵ pentadentados,¹⁵⁶... etc.

Considerando o exposto anteriormente, dentro do comportamento coordinativo das tiosemicarbazonas poderían darse diversas situacións que dependerán das características do ión metálico, das súas preferencias por determinadas xeometrías de coordinación, dos átomos dadores empregados na coordinación, da habilidade dos átomos de xofre para establecer pontes entre metais,...etc. No Esquema 1.7 represéntanse algunhas das posibilidades coordinativas para complexos

tiosemicarbazona nos que o ligando se comporta como aniónico coordinándose ó centro metálico na súa forma tiolato.



Esquema 1.7: Posibles modos de coordinación de ligandos tiosemicarbazona aniónicos.

De entre as tiosemicarbazonas máis estudadas destacan aquelas que conteñen aneis heterocíclicos substituídos en *orto* debido á súa actividade biolóxica, especialmente aquelas derivadas de piridina¹⁵⁷ e isoquinolina,¹⁵⁸ das que se ten estudado a súa relación estrutura-actividade.

1.2.2. Reaccións de interese

Os ligandos tiosemicarbazona son ligandos moi versátiles en canto á súa reactividade, xa que poden experimentar procesos de ciclación, condensación ou desulfuración, dando lugar a novos ligandos e/ou compostos de coordinación.

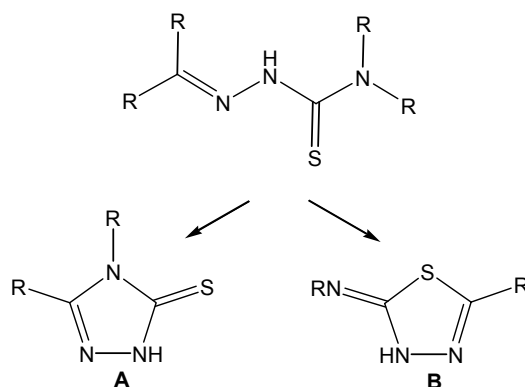
1.2.2.1. Reaccións de ciclación

As tiosemicarbazonas poden experimentar procesos de ciclación intramolecular dando lugar a ciclos de distinta natureza en función da estrutura da tiosemicarbazona

Introducción

de partida.¹⁵⁹ En particular, as tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos resultaron ser moléculas axeitadas para a obtención de heterociclos de cinco¹⁶⁰ e seis membros,¹⁶¹ sendo os de cinco membros moito máis habituais.

Os procesos máis frecuentes de ciclación danse no esqueleto C=N-NH-CS-N mediante o ataque intramolecular do átomo de nitróxeno tioamídico ou do átomo de xofre ó carbono imínico, producíndose posteriormente a rexeneración do dobre enlace. Así podemos obter ciclos derivados de triazoles (**A**) ou derivados de tiadiazoles (**B**), tal como se amosa no Esquema 1.8.



Esquema 1.8: Posibilidades de ciclación dunha tiosemicarbazona.

O tipo de ciclo depende fundamentalmente da estrutura da tiosemicarbazona e da natureza do axente catalizador do proceso de ciclación¹⁶² tales como o medio ácido ou básico, sales metálicas¹⁶³ ($FeCl_3$, $Cu(ClO_4)_2$, etc) e algúns tipos de radiación.

Estudos realizados sobre a influencia dos substituíntes do carbono imínico¹⁶⁴ demostran que os substituíntes que retiran carga favorecen a formación de derivados tiadiazólicos, mentres que os substituíntes dadores de carga favorecen a formación de derivados triazólicos. A presenza de substituíntes sobre os átomos de nitróxeno da cadea tiosemicarbazona tamén inflúen na natureza dos ciclos de cinco membros, obténdose triazoles/triazolinas ou tiadiazoles/tiadiazolinas.

- A formación de aneis derivados de 1,2,4-triazoles¹⁶⁵ vese favorecida cando:

1) Existe un substituínte no nitróxeno hidracídico. No caso de que o substituínte no enlace imino sexa un grupo alquilo ou arilo, o ciclo que se forma é un anel triazolina.

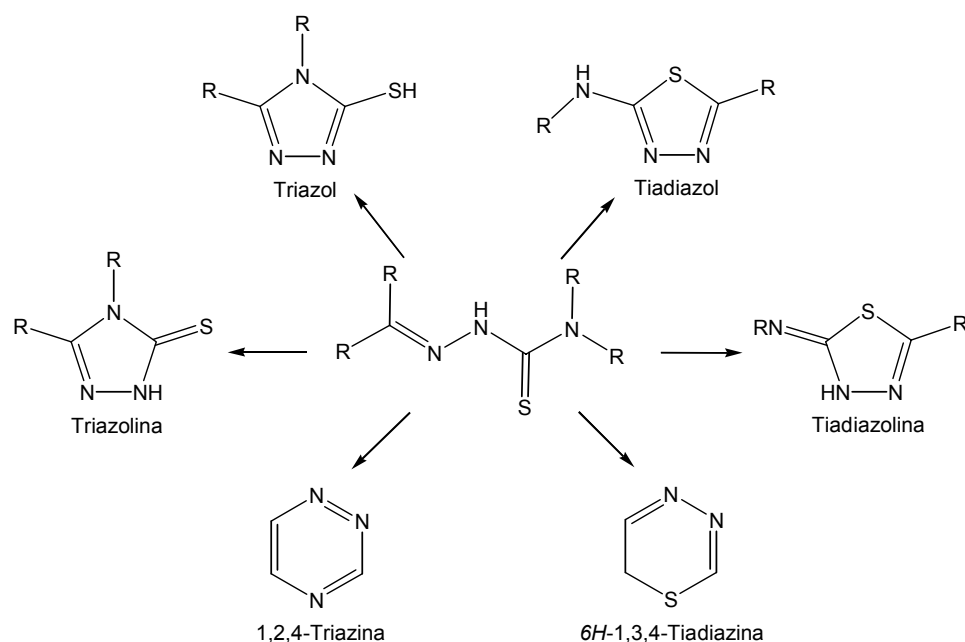
2) O nitróxeno tioamídico atópase substituído con un ou dous grupos funcionais.

- A obtención de derivados de 1,3,4-tiadiazoles¹⁶⁶ favorécese cando:

1) O nitróxeno hidracídico está unido a un átomo de hidróxeno e existe un substituínte atractor de carga no enlace imino.

2) O nitróxeno hidracídico está substituído e existe un grupo atractor de carga no enlace imino, obténdose unha tiadiazolina.

3) O nitróxeno tioamida posúe un ou dous grupos substituíntes, formándose tamén neste caso unha tiadiazolina.



Esquema 1.9: Posibles heterociclos derivados de tiosemicarbazonas.

En canto ós aneis de seis membros derivados de triazina ou tiadiazina, estes pódense obter mediante irradiación fotoquímica, cando existe un enlace carbono-halóxeno en resonancia co enlace imino ou ben baixo catálise metálica.¹⁶⁷

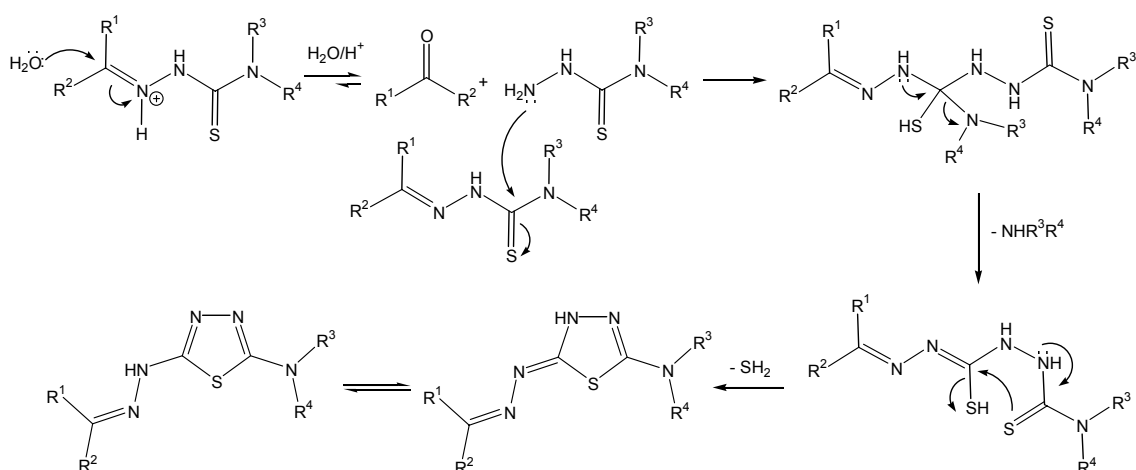
1.2.2.2. Reaccións de condensación tiosemicarbazida-tiosemicarbazona

Outra reacción que poden experimentar as tiosemicarbazonas é a condensación con outra molécula de tiosemicarbazida. Esta reacción permite a formación de ciclos tiadiazoles nos que se incorpora unha funcionalidade hidrazona.¹⁶⁸

O mecanismo desta reacción implicaría a hidrólise do enlace imino da molécula de tiosemicarbazona, obténdose como produto unha tiosemicarbazida. Esta tiosemicarbazida reacciona cunha segunda molécula de tiosemicarbazona mediante

Introducción

ataque nucleofílico ó enlace tiona, seguido da eliminación dunha molécula de amina. Por último, produciríase a etapa de ciclación intramolecular mediante o ataque dun átomo de xofre sobre o carbono tioamídico, formándose un derivado de tiadiazol ou tiadiazolina (Esquema 1.10).



Esquema 1.10: Mecanismo proposto para a condensación e ciclación de tiosemicarbazonas.

1.2.2.3. Reaccións de desulfuración de tiosemicarbazonas

A desulfuración de tiosemicarbazonas é un proceso no que se elimina o átomo de xofre tioamídico mediante a súa oxidación. En función do axente oxidante empregado e das condicións nas que se leve a cabo o proceso, poden obterse diferentes compostos de xofre tales como octaxofre, sulfato, sulfuros,...etc.

En xeral, a desulfuración e oxidación do xofre tioamídico lévanse a cabo empregando oxidantes fortes¹⁶⁰ ou en medio básico^{169, 170} na presenza de ións metálicos, dependendo o tipo de oxidación do metal empregado.^{171, 172} Así, como resultado da oxidación pódense obter ións sulfato ou hidróxenosulfato¹⁷³ no medio de reacción e incluso novos grupos funcionais no ligando.¹⁷⁴

1.2.3. Aplicacións das tiosemicarbazonas

A química das tiosemicarbazonas despertou interese non só pola súa versatilidade como ligandos,^{147, 175} senón tamén polas súas propiedades estruturais e biolóxicas,¹⁷⁶ destacando a actividade antitumoral, antibiótica, antifunxida e antivírica.^{177, 178-180}

Algúns estudos farmacolóxicos demostraron que a introdución de substituíntes na posición 4-N de ligandos tiosemicarbazona ou *bis*(tiosemicarbazona) ten unha grande influencia na súa actividade biolóxica,¹⁸¹ pero aínda non se puido establecer completamente unha relación clara entre actividade biolóxica e estrutura.¹⁸² En cambio, algúns dos complexos de metais de transición derivados de tiosemicarbazona son considerados potentes axentes farmacolóxicos, presentando unha maior actividade que os ligandos de partida.^{183, 184} Na actualidade estanse a realizar estudos para determinar o papel que xogan estes complexos cando interaccionan co ADN. Estes estudos suxiren que os complexos tiosemicarbazona bloquean a biosíntese do ADN,¹⁸⁵ mentres que outros estudos indican que estes compostos se comportan como axentes intercalantes.¹⁸⁶ Ademais atopouse que algúns complexos tiosemicarbazona posúen propiedades fluorescentes, o que permitiu estudar a súa distribución celular.¹⁸⁷

Deseguido comentaranse algunhas das propiedades máis interesantes que presentan estes compostos a nivel biolóxico.

1.2.3.1. Actividade antitumoral

As tiosemicarbazonas derivadas de heterociclos e as *bis*tiosemicarbazonas foron estudadas como potenciais axentes antitumorais, especialmente as derivadas de 2-formilpiridina¹⁸⁸ e 1-formilisoquinolina.¹⁵⁸ Os estudos realizados demostraron que estes compostos bloquean a síntese do ADN inhibindo a actividade dalgunhas enzimas necesarias para a biosíntese de precursores do ADN.^{158, 182, 188, 189}

Os complexos metálicos derivados de tiosemicarbazonas que presentaron actividade antitumoral son principalmente derivados de Cu(II),¹⁹⁰ Pd(II) e Pt(II).^{184, 191} Tamén se realizaron estudos de complexos con diferentes metais derivados de ligandos 2,6-diacetilpiridina *bis*tiosemicarbazonas.¹⁹² Para explicar a actividade citotóxica que presentan os complexos metálicos propuxéronse varios mecanismos:

1) O ión metálico podería estar implicado en procesos redox establecendo interaccións cos radicais presentes nas células tumorais.

2) Mediante un proceso de disociación do complexo, obteríase ligando tiosemicarbazona libre que se coordinaría ó centro activo dalgunhas enzimas inhibindo a súa función.

3) A redución do ión metálico provocaría a oxidación do ligando, obténdose mediante ciclación un anel derivado de tiadiazol.

Introducción

1.2.3.2. Actividade antimicrobiana

As tiosemicarbazonas poden presentar actividade antibiótica, antifunxida e antiparasitaria.

a) Actividade antibiótica: algunhas tiosemicarbazonas foron empregadas contra diversas bacterias, tales como a bacteria responsable da lepra^{175, 193} e outras bacterias daniñas para o ser humano,¹⁹⁴ acadándose maior efectividade contra as Gram positivas.^{195, 197} Na maioría dos casos trátase de tiosemicarbazonas α (N)-heterocíclicas, principalmente derivadas de piridina. A súa actividade antibacteriana parece incrementarse introducindo substituíntes no átomo de nitróxeno tioamídico¹⁹⁶ ou mediante a formación de complexos diamagnéticos con xeometría plano-cadrada.¹⁹⁷

b) Actividade antifunxida: os ligandos tiosemicarbazona derivados de heterociclos e os seus complexos metálicos presentan actividade contra diversos fungos patóxenos.¹⁹⁸ Os derivados de piridina substituídos na posición 2, como por exemplo 2-formilpiridina ou 2-acetilpiridina, son os que presentan maior actividade.

Os estudos realizados indican que a introdución de substituíntes no nitróxeno tioamídico produce unha maior actividade antifunxida.¹⁹⁹ En canto ós complexos metálicos, atopouse que os derivados de Cu(II) soen ser máis activos que os ligandos libres, o cal se relaciona coa facilidade de redución do ión metálico.^{198d, 200}

c) Actividade antiparasitaria: algúns ligandos e complexos derivados de tiosemicarbazona presentan actividade contra protozoos parásitos xeradores de enfermidades como a malaria,²⁰¹ a enfermidade do sono,²⁰² disentería amoébrica,²⁰³... etc. Estes compostos inhiben a actividade das cisteína proteasas, enzimas necesarias para o ciclo vital dos parásitos.²⁰² Nalgúns dos casos, a actividade antiparasitaria aumenta coa introdución de grupos voluminosos no nitróxeno tioamídico,²⁰³ presentando os complexos metálicos maior actividade que os ligandos precursores.

1.2.3.3. Actividade antivírica

Os estudos sobre a actividade antivírica das tiosemicarbazonas centráronse fundamentalmente naquelas derivadas de heterociclos, demostrándose que as variacións estruturais nas cadenas laterais inflúen na súa actividade.²⁰⁴ En particular, os derivados de isatintiosemicarbazona presentaron actividade contra algúns retrovirus,²⁰⁵ adenovirus da viruela²⁰⁶ e outros virus,^{175, 207} mentres que tiosemicarbazonas derivadas de 2-acetilpiridina demostraron ser activas contra o virus do herpes.²⁰⁸

1.2.4. Ligandos tiosemicarbazona dentro da Química Supramolecular

A maior parte dos helicatos e caixas supramoleculares obtivéronse utilizando ligandos neutros que conteñen grupos dadores de nitróxeno ou osíxeno, de xeito que os complexos metálicos formados resultaron ser especies cargadas positivamente.^{31, 209, 210} Tendo isto en conta, os ligandos base de Schiff derivados de tiosemicarbazona poderían ser empregados para xerar complexos neutros con estruturas helicoidais ou tipo *caixa* que incorporen átomos de xofre no sistema doador.^{101, 120, 211, 212}

Nos últimos anos comezouse a estudar o carácter helicoidal que presentan algúns complexos derivados de tiosemicarbazona e cales son os factores que inflúen na obtención destes compostos. Como resultado destes estudos aparecen na bibliografía catro complexos dímeros de Zn(II) con estruturas *bishelicoidais* obtidos a partir de ligandos tiosemicarbazona pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina. Estes complexos diferenciábanse nas diferentes xeometrías de coordinación en torno ós dous centros metálicos, obténdose os isómeros estruturais [6+6] con xeometría de coordinación octaédrica,^{211a} dous isómeros [6+4] con xeometrías octaédrica e tetraédrica,^{211a, 213} e un isómero [4+4] con xeometría tetraédrica.^{211b}

A partir de ligandos *bístiosemicarbazona*, Dilworth *et al*²¹⁴ lograron obter complexos dinucleares *bishelicoidais* catiónicos de Cu(I) nos cales os ligandos neutros se coordinaban ós ións metálicos acadándose entornos de coordinación tetraédricos (Figura 1.31).

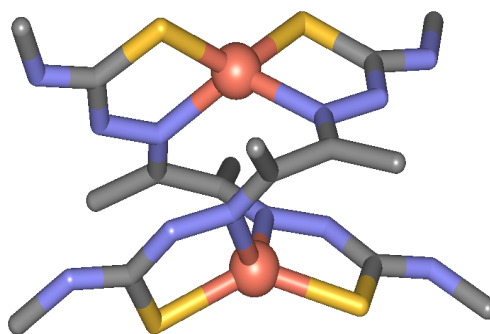


Figura 1.31: Complexo dinuclear *bishelicoidal* de Cu(II) obtido por Dilworth *et al*.²¹⁴

Outro tipo de complexos dímeros obtidos a partir de ligandos tiosemicarbazona son aqueles que posúen estrutura tipo *caixa*. Na bibliografía recóllense dous compostos dímeros de cinc²¹⁵ e cadmio²¹⁶ derivados de ligandos *bístiosemicarbazona*, nos que os átomos de xofre forman pontes entre os dous centros metálicos, evitando que as moléculas de ligando se crucen. No complexo de cinc(II) o ligando pentadentado

Introducción

compórtase como neutro polo que é necesaria a coordinación adicional de anións, obténdose así un entorno heptacoordinado para o metal. O dímero de cadmio obtívose a partir dun ligando tetradentado dianiónico, atopándose o metal nun entorno pentacoordinado.

Existen na bibliografía algúns outros exemplos de complexos dímeros de cobre(II)^{217a,b} e cinc(II)^{217c} (Figura 1.32) con ligandos tiosemicarbazona derivados de 8-carboxiindeno[1,2-b]quinoxalin-11-ona e di-2-piridil cetona, respectivamente. Nestes casos cada molécula de ligando se coordina a dous metais sen establecer pontes entre eles.

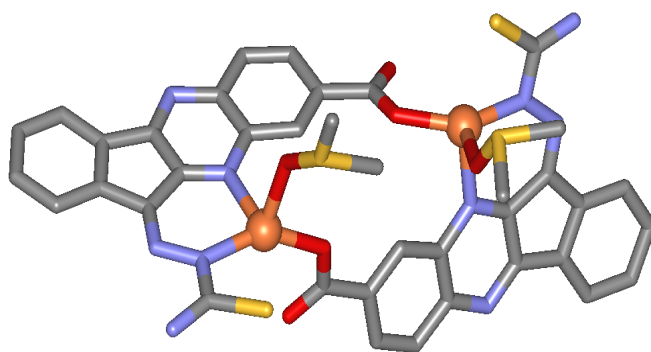


Figura 1.32: Complexo dímero de Zn(II) derivado dunha tiosemicarbazona.^{217c}

Nos últimos anos o noso grupo de investigación está a estudar a química de coordinación de ligandos *bis*tiosemicarbazona pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina con diferentes substituíntes na rama tiosemicarbazona,^{83, 218-222} empregando como método de obtención a síntese electroquímica. Un dos obxectivos principais era profundar nos factores que determinan a obtención de estruturas helicoidais nos complexos metálicos obtidos así como a súa nuclearidade. Outro dos obxectivos era contrastar o seu comportamento co estudado previamente para complexos derivados de diversas hidrazonas.^{118, 119, 124} Os estudos estruturais realizados sobre complexos neutros de metais de transición e postransicionais parecen indicar que a natureza do ión metálico xoga un papel fundamental á hora de obter especies monómeras ou *bis*helicoidais con estes ligandos pentadentados.

Destes estudos puidemos concluír que os ións metálicos Mn(II), Sn(II) e Pb(II) dan lugar a complexos monómeros neutros (Figura 1.33) cos ligandos tiosemicarbazona metil ou etil substituídos^{219, 220, 222} na súa forma dianiónica. Ademais, a obtención do complexo iónico $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})^{\text{Et}}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pon de manifesto que o grao de desprotonación do ligando non afecta á estrutura dos complexos formados.²²²

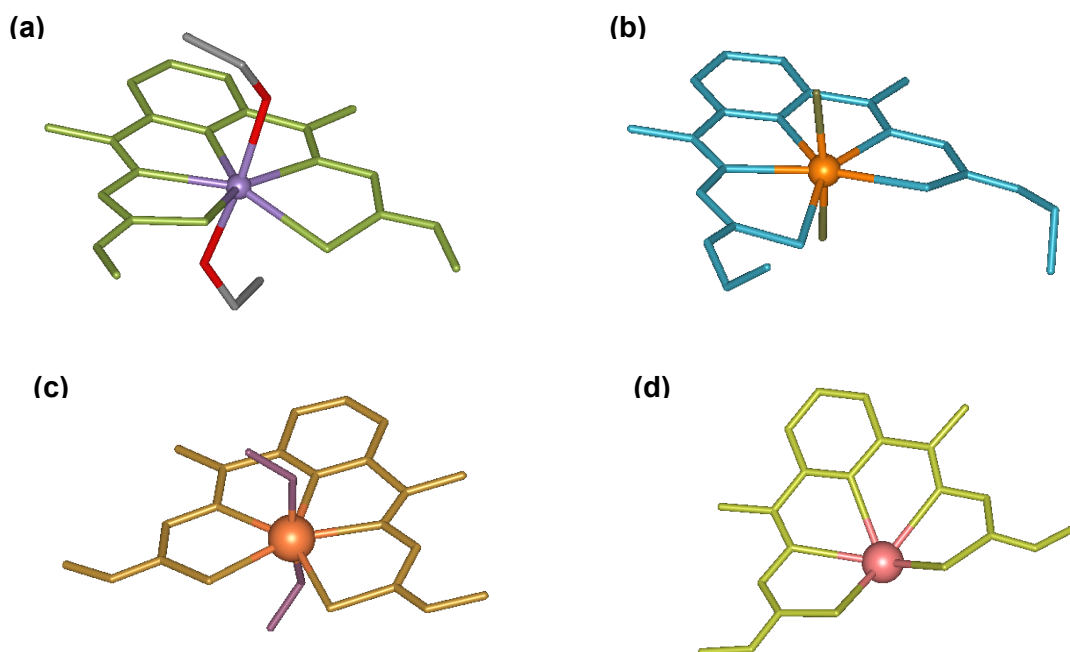


Figura 1.33: Estruturas dos complexos monómeros $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{EtOH})_2]^{220}$ (a), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})^{\text{Et}}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2^{222}$ (b), $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}^{219}$ (c) e $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTszMe})]^{220}$ (d).

Sen embargo, atopouse que outros metais divalentes como Zn(II) e Cd(II) forman especies diméricas con diferente estrutura, obténdose helicatos dinucleares no caso do cinc^{83, 220, 221} e unha estrutura tipo *caixa* no caso do complexo de cadmio.²²²

Os complexos dímeros *bishelicoidais* de Zn(II) posúen diferentes índices e xeometrías de coordinación para cada centro metálico, obténdose dihelicatos [6+4] a partir dos ligandos con substituíntes metilo²²⁰ e etilo⁸³ e un dihelicato [5+5] derivado do ligando dimetil substituído.²²¹ En cambio, o complexo de cadmio derivado do ligando etil substituído posúe unha estrutura dimérica [6+6] tipo *caixa*,²²² debido a que os átomos de xofre se comportan como ponte entre os dous ións metálicos (Figura 1.34). A diferenza entre estruturas podería deberse ó diferente tamaño que presentan ámbolos dous metais. Cabe destacar que o átomo de nitróxeno do espaciador piridínico se coordina ós centros metálicos en tódolos complexos derivados de metais divalentes.

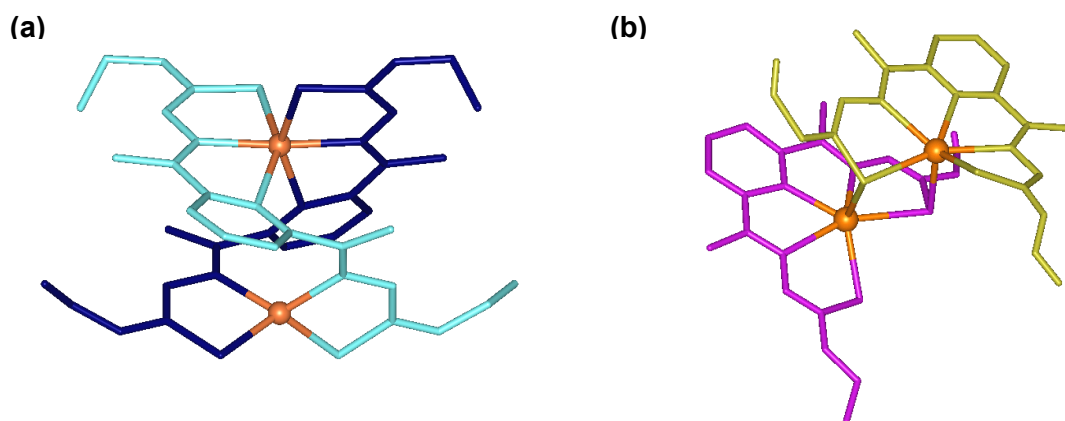


Figura 1.34: Estructuras do complexo bishelicoidal [6+4] $[\text{Zn}_2(\text{L})_2]$ ⁸³ (a) e do complexo tipo caixa [6+6] $[\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{DMSO})^{222}$ (b).

Os ligandos *bistiosemicarbazona* pentadentados derivados de 2,6-diacetilpiridina tamén resultaron ser precursores axeitados dun novo tipo de complexos *bishelicoidais* polinucleares denominados *helicatos clúster*, nos cales os ións metálicos se dispoñen formando un poliedro en torno ó eixo helicoidal. A partir dos ligandos con substituíntes metilo e etilo obtivéronse *helicatos tetranucleares* (Figura 1.35) cos ións metálicos monovalentes Cu(I) e Ag(I).⁸³ Nestes compostos clúster adóptase unha xeometría de coordinación planar trigonal mediante a formación de pontes intermetálicas a través dos átomos de xofre, permanecendo o átomo de nitróxeno do espaciador piridínico sen coordinarse ós centros metálicos.

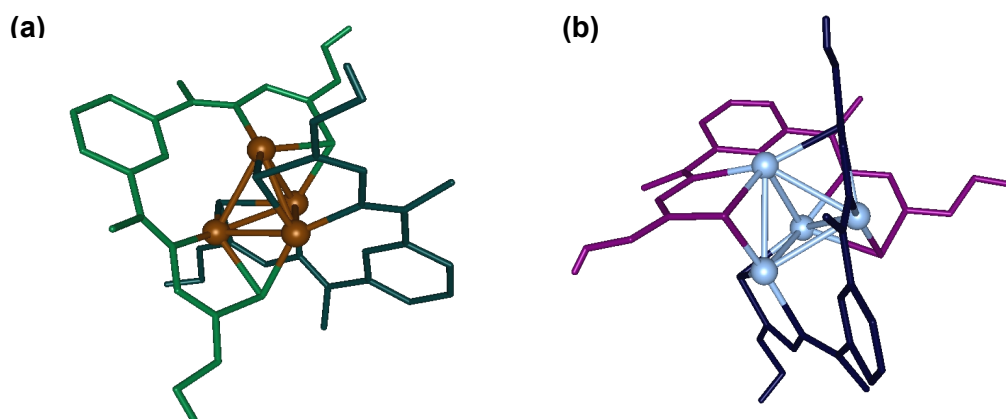


Figura 1.35: Estructuras dos complexos helicatos clúster $[\text{Cu}_4(\text{L})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (a) e $[\text{Ag}_4(\text{L})_2] \cdot 4\text{DMSO}$ (b).⁸³

Pódese concluír de todos estes estudos que o tamaño do ión metálico, o estado de oxidación e as súas preferencias no índice e xeometría de coordinación inflúen na disposición que adopta o ligando ó coordinarse e no comportamento ponte dos átomos de xofre, formándose complexos metálicos de diferente estrutura e nuclearidade. Ademais a presenza dun átomo de nitróxeno no espaciador, a existencia de dúas ramas simétricas e a denticidade destes ligandos tiosemicarbazona pentadentados son factores que non só determinan a formación dos compostos senón que condicionan a súa estrutura interna.

1.3. Ligandos base de Schiff tosilados

Os ligandos base de Schiff derivados de tosilo foron empregados polo noso grupo de investigación para determinar algúns dos factores que inflúen na obtención de especies monohelicoidais ou *bishelicoidais*.^{120, 123} O uso destes substituíntes voluminosos no ligando permite que as ramas adopten unha disposición helicoidal ó redor do centro metálico, dependendo a estrutura das especies obtidas da natureza do metal así como da denticidade do ligando e da lonxitude ou flexibilidade do espaciador.

Así, estudouse a química de coordinación de ligandos [N₄] e [N₅] dadores que posúen espaciadores alifáticos ou aromáticos (Figura 1.36). Adicionalmente a existencia de grupos sulfonamida facilmente desprotonables posibilitou o seu comportamento como ligandos dianiónicos permitindo a obtención de complexos neutros.

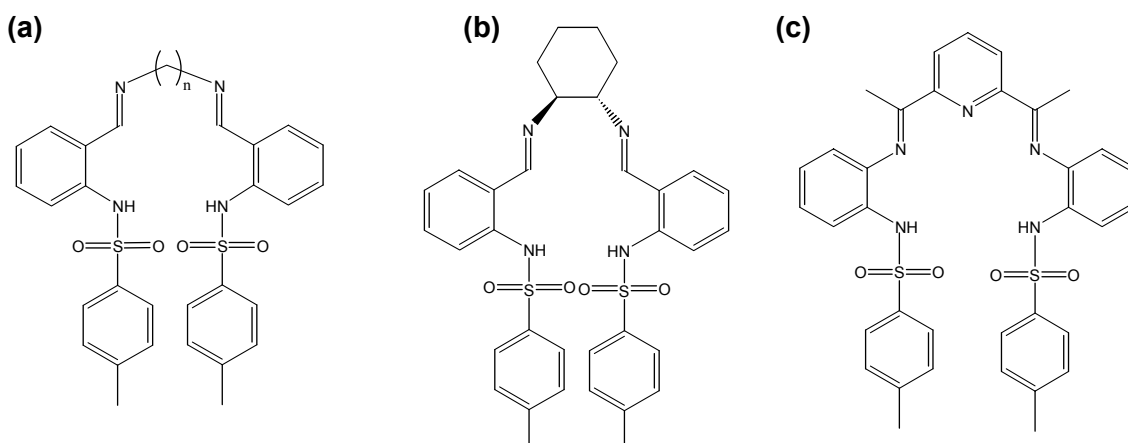


Figura 1.36: Algúns exemplos de ligandos tosilados preparados polo noso grupo de investigación.

Introducción

Os ligandos con espaciadores alifáticos ($n = 2, 3, 4$), (Figura 1.36 (a)) deron lugar a diferentes estruturas en función do ión metálico. A partir do ligando derivado de diaminoetano^{120c} obtívose un mesocato de cinc(II) mentres que os complexos de níquel(II) e cobre(II) presentaron estruturas monohelicoidais. Co ligando derivado de diaminopropano formáronse helicates dinucleares de níquel(II)^{120a} e cinc(II)^{120b}, o que puxo de manifesto que unha maior lonxitude no espaciador permite a obtención de especies *bishelicoidais* con determinados ións metálicos. En xeral, os complexos de Co(II) e Cu(II) con este tipo de ligandos posúen estruturas monohelicoidais.^{120b, 223}

No caso de ligandos con espaciadores curtos ou pouco flexibles como o ciclohexano (Figura 1.36 (b)) ou o grupo bencilideno,²²⁴ obtivéronse complexos monohelicoidais derivados de manganeso(II), ferro(II) níquel(II), cobre(II) e cinc(II). A introdución dun espaciador metilendianilina, máis longo e flexible que os anteriores, permitiu a obtención de dihelicates metálicos.^{125, 120d}

Por outra banda, a obtención de complexos *bishelicoidais* derivados de ligandos hidrazona pentadentados,^{118, 119, 124} levounos a estudar a química de coordinación dun ligando pentadentado derivado de 2,6-diacetilpiridina que contiña adicionalmente grupos voluminosos tosilo (Figura 1.36 (c)). Neste caso, obtivéronse complexos monohelicoidais derivados de cinc(II) e cadmio(II)¹²³ (Figura 1.37).

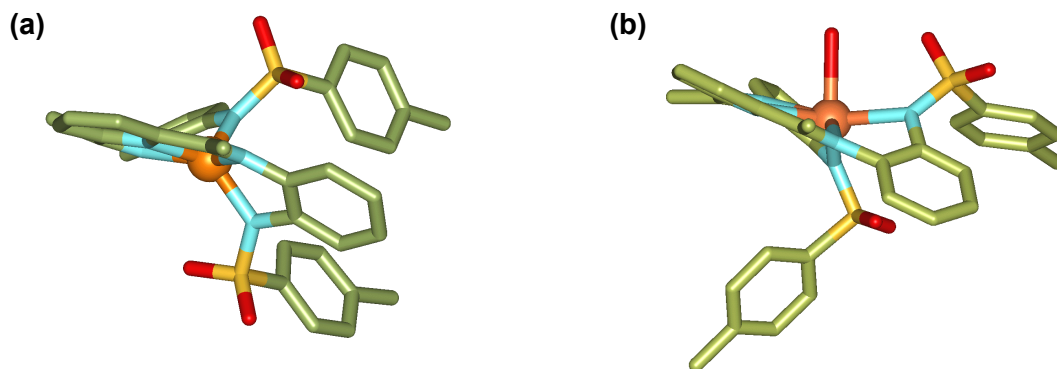


Figura 1.37: Estructuras monohelicoidais dos complexos [Zn(DAPATs)] (a) e [Cd(DAPATs)·H₂O] (b).¹²³

1.4. Ligandos dansilados

O estudo da Química de coordinación de ligandos polidentados fluorescentes experimentou un incremento na última década, debido ás súas potenciais aplicacións en campos como o diagnóstico médico, medioambiente, bioloxía celular así como o seu uso como máquinas moleculares.^{225, 226, 227} O interese destes ligandos reside na súa capacidade para actuar como quimiosensores luminescentes de elevada sensibilidade e

selectividade na detección de ións metálicos,²²⁸ anións²²⁹ e moléculas orgánicas bioactivas.²³⁰ Esta característica pode ser útil para a dedución da estrutura molecular dos diferentes complexos metálicos, o cal nos permitiría profundar no deseño de estruturas supramoleculares autoensambladas.

Un dos grupos fluoróforos máis amplamente utilizado na obtención de sensores e etiquetas fluorescentes é o dansilo, especialmente no campo da bioquímica de péptidos e aminoácidos²³¹ como proba fluorescente de cambios conformacionais de proteínas e como identificador de residuos peptídicos N-terminais. Este fluoróforo presenta como características unha emisión intensa de fluorescencia e unha lonxitude de onda de emisión relativamente grande.²³² A condensación de derivados de dansilo, como o cloruro de dansilo, con aminas alifáticas ou aromáticas permite a obtención de sulfonamidas de distinto tipo, permitindo deseñar unha ampla variedade de ligandos con potenciais propiedades fluorescentes.

Os estudos sobre a química de coordinación de ligandos dansilados centráronse principalmente en ligandos sulfonamida con átomos dadores de nitróxeno,²³³⁻²³⁸ atopándose tamén algúns exemplos que conteñen adicionalmente átomos de osíxeno²³⁹ ou xofre.²⁴⁰ Sen embargo, o estudo da química de coordinación de ligandos base de Schiff dansilados é máis ben escaso.

A formación dos complexos derivados de ligandos dansilados empregouse para avaliar a capacidade destes ligandos como sensores fluorescentes de determinados ións metálicos. Os estudos realizados empregando ligandos tripodais dansilados (Figura 1.38 (a)) e outros ligandos poliaminas^{228, 234} indicaron que, a determinados pH, algúns destes ligandos compórtanse como quimiosensores luminescentes selectivos para o ión Cu(II) fronte a outros ións como Co(II), Zn(II) ou Cd(II).

No caso de ligandos tipo calixareno (Figura 1.38 (b)), realizáronse estudos nos que se variaba o número de grupos fluoróforos na estrutura do ligando. Destes estudos púidose concluír que a introdución de dous grupos dansilo na estrutura da lugar a un sensor selectivo para a detección do Hg(II), mentres que a introdución de catro grupos dansilo fai que o ligando sexa máis sensible e selectivo para o Pb(II) fronte a outros ións metálicos.^{239a} Outros ligandos calixareno estudados demostraron ser sensores luminescentes para o ión Cu(II).^{239b}

O grupo dansilo tamén foi empregado en ligandos do tipo poliaminas macrocíclicas (Figura 1.38 (c))²³⁵ que resultaron ser quimiosensores luminescentes do ión Zn(II). Ligandos similares foron empregados para estudar a estrutura dos complexos metálicos formados a diferentes pH, facendo un seguimento dos cambios estruturais mediante emisión fluorescente.²³⁶ Tamén se estudou a química de

Introducción

coordinación de ligandos macrocíclicos que conteñen átomos dadores de nitróxeno, osíxeno e xofre así como o seu comportamento como quimiosensores fluorescentes selectivos de ións metálicos brandos.²⁴⁰

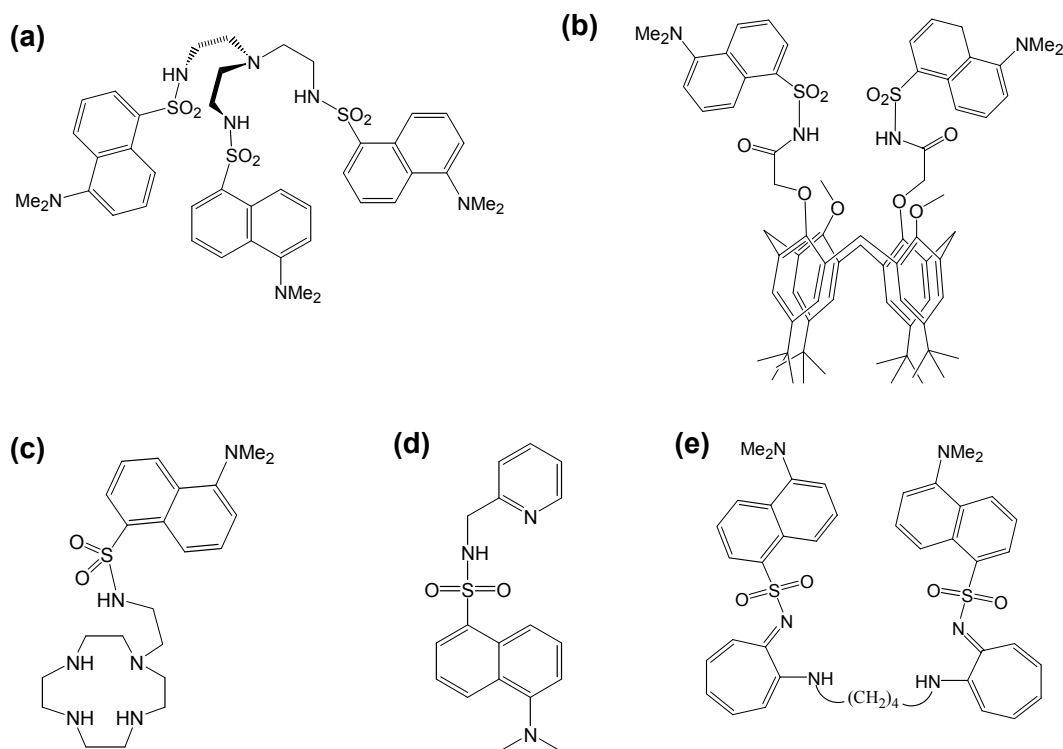


Figura 1.38: Ligandos dansilados estudados como sensores luminescentes de ións metálicos.

Na bibliografía existen estudos sobre a detección de óxido nítrico mediante o emprego de complexos metálicos derivados de ligandos dansilados, baseándose estes estudos no cambio de emisión de fluorescencia do complexo ó interaccionar co NO. Así, estudouse a resposta fluorescente no caso de complexos de Cu(II) derivados de ligandos $[N_2]$ bidentados²³⁷ (Figura 1.38 (d)) ó reducirse o estado de oxidación do ión metálico. Tamén se estudaron complexos de Co(II) derivados de ligandos aminotropominatos $[N_4]$ dadores (Figura 1.38 (e)) nos que se propón a coordinación do NO ó centro metálico.²³⁸

1.5. Bibliografia

- ¹ J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 89.
- ² F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1991**.
- ³ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- ⁴ E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Eds.: J. P. Sauvage e M. W. Hosseini), Pergamon, **1996**, vol. 9, cap. 6.
- ⁵ P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, OCP, Oxford University Press, **1999**.
- ⁶ J.-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
- ⁷ J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 49.
- ⁸ G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- ⁹ L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2000**.
- ¹⁰ M. Eigen, *Naturwiss.*, **1971**, 33, 465.
- ¹¹ A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth, New York, **1975**, Cap. 36.
- ¹² B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raft, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, Garland, New York, **1983**, 121.
- ¹³ B. Hess, A. Mikhailov, *Science*, **1994**, 264, 223.
- ¹⁴ F. Cramer, *Chaos and Order, The Complex Structure of Living systems*, VCH, Weinheim, **1993**, Cap. 7.
- ¹⁵ a) *Self-Organizing Systems. The Emergence of Order*, (Ed.: F. E. Yates), Plenum, New York, **1987**; b) H. Haken, *Synergetics*, Springer, Berlin, **1978**; *Synergetics, Chaos, Order, Self-organization*, (Ed.: M. Bushev), World Scientific, Londres, **1994**; c) G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley, New York, **1977**.
- ¹⁶ J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 153.
- ¹⁷ D. H. Bush, *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **1992**, 12, 389.
- ¹⁸ S. Anderson, H. K. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Account Chem. Res.*, **1993**, 26, 469.
- ¹⁹ R. Hoss, F. Vögtle, *Angew Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 375.
- ²⁰ D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2725.
- ²¹ G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- ²² D. M. Walba, *New J. Chem.*, **1993**, 17, 618.
- ²³ a) G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 5265; b) F. J. Carver, C. A. Hunter, R. M. Shannon, *Chem. Commun.*, **1994**, 1277.
- ²⁴ H. Ogino, *New J. Chem.*, **1993**, 17, 683.

- ²⁵ J.-C. Chambron, *Transition Metal in Supramolecular Chemistry* (Ed.: J. P. Sauvage), **1999**, Cap. 6.
- ²⁶ J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, **1953**, *171*, 737.
- ²⁷ J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 461.
- ²⁸ M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 93.
- ²⁹ a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Frontiers*, **1991**, *2*, 195; b) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **1999**, 615; c) J. Rebek Jr., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 278.
- ³⁰ J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1987**, *84*, 2565.
- ³¹ C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2005.
- ³² D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.
- ³³ E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 67.
- ³⁴ C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9092.
- ³⁵ F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *18*, 753.
- ³⁶ E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. Forsyth, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1450.
- ³⁷ E. C. Constable, M. A. M. Daniels, M. G. B. Drew, D. A. Tocher, J. V. Walker, P. D. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 194.
- ³⁸ E. C. Constable, R. Martínez-Máñez, A. M. W. Cargill Thompson, J. V. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1585.
- ³⁹ W. Rasshofer, G. Oepen, W. M. Müller, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1108.
- ⁴⁰ K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, **1985**, *127*, 1.
- ⁴¹ F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1977**, *16*, 396.
- ⁴² T. W. Bell, H. Jouselin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6283.
- ⁴³ C. Deuschel-Cornioley, H. Stoeckli-Evans, A. Von Zelewsky, *Chem. Commun.*, **1990**, 121.
- ⁴⁴ a) C. J. Cathey, E. C. Constable, M. J. Hannon, D. A. Tocher, M. D. Ward, *Chem. Commun.*, **1990**, 621; b) D. A. Bardwell, F. Barigetti, R. L. Clearly, L. Flamigni, M. Guardigli, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2438; c) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 759.
- ⁴⁵ a) E. C. Constable, S. M. Elser, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2423; b) N. K. Solanki, A. E. H. Wheatley, S. Radojevic, M. McPartlin, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 521; c) H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2641; d) M. J. Hannon, S. Bunce, A. J.

- Clarke, N. W. Alcock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 12770; e) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 945.
- ⁴⁶ a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1996**, *93*, 1397; b) M.-H. Shu, W.-Y. Sun, C.-Y. Duan, Y.-J. Fun, W.-J. Zhang, W.-X. Tang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 729.
- ⁴⁷ R. Chotalia, E. C. Constable, M. Neuburger, D. R. Smith, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4207.
- ⁴⁸ C. R. Rice, S. Wörl, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 550.
- ⁴⁹ R. L. Paul, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 845.
- ⁵⁰ V. Amendola, L. Fabrizzi, L. Linati, C. Mangano, P. Pallavicini, V. Pedrazzini, M. Zema, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3679.
- ⁵¹ B. J. Mc Nelis, L. C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1831.
- ⁵² L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1079.
- ⁵³ M. J. Hannon, P. C. Mayers, P. C. Taylor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1081.
- ⁵⁴ R. Ziessel. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *216*, 195.
- ⁵⁵ K. T. Potts, K. M. Keshavarz, F. S. Tham, H. D. Abruña, C. Arana, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4436.
- ⁵⁶ G. Rapenne, B. T. Patterson, J.-P. Sauvage, F. R. Keene, *Chem. Commun*, **1999**, 1853.
- ⁵⁷ M. A. Albrecht, C. Riether, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 829.
- ⁵⁸ E. C. Constable, M. Neuburger, D. Smith, M. Zehnder, *Chem. Commun.*, **1996**, 1917.
- ⁵⁹ E. C. Constable, A. J. Edwards, R. Martínez-Máñez, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3253.
- ⁶⁰ B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 1643.
- ⁶¹ A. Bylik, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2549.
- ⁶² E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1256.
- ⁶³ G. Paolucci, S. Stelluto, S. Sitran, D. Ajo, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *193*, 57.
- ⁶⁴ a) D. Wester, G. J. Palenik, *Chem. Commun.*, **1975**, 74; b) D. Wester, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 755.
- ⁶⁵ C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Hopfgartner, J.-C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1541.

- ⁶⁶ A. Bylik, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2783.
- ⁶⁷ C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1830.
- ⁶⁸ G. C. Van Stein, G. Van Koten, H. Passenier, O. Steinebach, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *89*, 79.
- ⁶⁹ A. Bylik, M. Harding, *Chem. Commun.*, **1995**, 1697.
- ⁷⁰ L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353.
- ⁷¹ V. Amendola, L. Fabrizzi, L. Linati, C. Mangano, P. Pallavicini, E. Roboli, M. Zema, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5803.
- ⁷² W. S. Sheldrick, J. Engel, *Chem. Commun.*, **1980**, 5.
- ⁷³ R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6540.
- ⁷⁴ M. J. Hannon, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders, A. Rodger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 879.
- ⁷⁵ S. Ferrere, M. C. Elliot, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5818.
- ⁷⁶ S. L. Larson, S. M. Hendrikson, S. Ferrere, D. L. Derr, C. M. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5881.
- ⁷⁷ H. Cheng, D. Chun-Ying, F. Cheng-Jie, M. Qing-Jin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 2419.
- ⁷⁸ C. Piguet, G. Benardinelli, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4112.
- ⁷⁹ a) M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 1807; b) F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5737; c) G. I. Pascu, A. C. G. Hotze, C. Sánchez-Cano, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4374.
- ⁸⁰ R. Kramer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 704.
- ⁸¹ J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6480.
- ⁸² a) S. J. Shieh, C. C. Chou, G. H. Lee, C. C. Wang, S. M. Peng., *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 57; b) A. F. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10377; c) L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Nature*, **1998**, *393*, 671; d) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4510; e) A. P. Basset, S. W. Megennis, P. B. Glover, D. J. Lewis, N. Spencer, S. Parsons, R. M. Williams, L. de Cola, Z. Pikramenou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9413.
- ⁸³ a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182; b) M. R. Bermejo, A. M.

- González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.
- ⁸⁴ a) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1707; b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1185.
- ⁸⁵ a) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature*, **1994**, *367*, 720; b) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6902; c) M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 1805; d) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1440.
- ⁸⁶ M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 307.
- ⁸⁷ a) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 616; b) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *69*, 1471; c) P. J. Bonitatebus, Jr. S. K. Mandal, W. H. Armstrong, *Chem. Commun.*, **1998**, 939; d) B. J. McNelis, L. C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1831; e) Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2737.
- ⁸⁸ M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Comm.*, **1996**, 1535.
- ⁸⁹ a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645; b) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6273; c) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4096.
- ⁹⁰ R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11813.
- ⁹¹ a) C. Duan, Z. Liu, X. You, F. Xue, T. C. Mak, *Chem. Commun.*, **1997**, 381; b) H. Cheng, D. Chun-Ying, F. Chen-Jie, L. Yong-Jiang, M. Qing-Jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1207.
- ⁹² a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *34*, 1838; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10956; c) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4777.
- ⁹³ a) V. B. Shur, I. A. Tikhonova, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, P. V. Petroskii, S. Yu. Panov, G. G. Furin, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *418*, C29; b) R. D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 119; c) R. D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 168.
- ⁹⁴ C. F. Mason, *Biology of Freshwater Pollution*, 2^a Ed. Longman, Harlow, **1991**.
- ⁹⁵ A. Orita, L. Jiang, T. Nakano, N. Ma, J. Otera, *Chem. Comm.*, **2002**, 1362.
- ⁹⁶ S. B. Lee, S. Hwang, D. S. Chung, H. Yun, J.-I. Hong, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 873.
- ⁹⁷ B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 387.

- ⁹⁸ a) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.*, **1997**, 541; b) P. Jacopozzi, E. Dalcanele, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 613; c) J. S. Flemming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1279; d) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 932.
- ⁹⁹ G. C. Van Stein, G. Van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4486.
- ¹⁰⁰ M. J. Hannon, C. L. Painting, N. W. Alcock, *Chem Commun.*, **1999**, 2023.
- ¹⁰¹ a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. L. Llamas-Saiz, *Chem. Commun.*, **2000**, 795; b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, I. M. Rivas, A. R. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 4174.
- ¹⁰² a) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1649; b) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **1995**, *378*, 469; c) T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3142; d) S.-Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2665; e) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Virada, *Chem. Comm.*, **2001**, 509.
- ¹⁰³ a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 277; b) J.-C. Chambrón, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 233.
- ¹⁰⁴ H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.*, **1995**, 715.
- ¹⁰⁵ E. C. Constable, *Supramolecular Chemistry*, *Chem. Brit.*, **1996**, *32*, 48.
- ¹⁰⁶ H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.*, **1995**, 715.
- ¹⁰⁷ G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1122.
- ¹⁰⁸ a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2284; b) K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zawortko, *Chem. Commun.*, **1998**, 595; c) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 173; d) J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1421; e) A. M. García, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1803; f) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Whithersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 117.
- ¹⁰⁹ a) W. Holdrerieh, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 226; b) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *28*, 359; c) R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand, New York, **1992**; d) P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 696; e) *Progress in Intercalation Research* (Eds: W. Muller-Warmuth, R. Schollhorn), Kluwer, Dordrecht, **1994**; d) F. Schuth, *Chem. Userer Zeit.*, **1995**, *29*, 42.
- ¹¹⁰ C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1431.

- ¹¹¹ a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature*, **1994**, *369*, 727; b) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11600; c) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, *374*, 792; d) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401; e) R. P. Farrel, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 757; f) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, *378*, 703; g) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9096; h) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 295.
- ¹¹² L. Zhang, P. Cheng, L.-F. Tang, L.-H. Weng, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Chem. Commun.*, **2000**, 717.
- ¹¹³ S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1493.
- ¹¹⁴ M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1656.
- ¹¹⁵ J. Xu, T. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2878.
- ¹¹⁶ M. J. Hannon, C. L. Painting, N. W. Alcock, *Chem Commun.*, **1999**, 2023.
- ¹¹⁷ a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2134; b) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 996.
- ¹¹⁸ M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2211.
- ¹¹⁹ M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 506.
- ¹²⁰ a) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1863; b) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, R. Pedrido, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 465; c) A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. Fondo, M. Vázquez, M. R. Bermejo, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2561; d) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Licchelli, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, C. Sangregorio, L. Sorace, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3479 e referencias citadas.
- ¹²¹ O. L. Hoyos, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3122.
- ¹²² a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem Commun.*, **1999**, 1953; b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, O. R. Nascimento, L. Lezama, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1030.
- ¹²³ R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3193 e referencias citadas.
- ¹²⁴ M. R. Bermejo, R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Vázquez, L. Sorace, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1753.

- ¹²⁵ M. Vázquez, A. Taglietti, D. Gatteschi, L. Sorace, C. Sangregorio, A. M. González, M. Maneiro, R. M. Pedrido, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2003**, 1840.
- ¹²⁶ M. Licchelli, L. Linati, A. O. Biroli, E. Perani, A. Poggi, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5161.
- ¹²⁷ M. Boiocchi, G. Colucci, M. Licchelli, E. Monzani, D. Sacchi, *Chem. Commun.*, **2003**, 2906.
- ¹²⁸ M. Licchelli, A. O. Biroli, A. Poggi, D. Sacchi, C. Sangermani, M. Zema, *Dalton Trans.*, **2003**, 4537.
- ¹²⁹ A. Juris, R. Ziessel, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *225*, 251.
- ¹³⁰ a) C. Piguet, J.-C. Bünzli, G. Benardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8197; b) C. Piguet, G. Benardinelli, J.-C. Bünzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *Chem. Commun.*, **1995**, 2575; c) C. Piguet, *Chimia*, **1996**, *50*, 144.
- ¹³¹ C. Vandevyver, A. Chauvin, S. Comby, J. Bünzli, *Chem. Commun.*, **2007**, 1716.
- ¹³² M. Pascu, G. J. Clarkson, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, **2006**, 2635.
- ¹³³ L. Stryer, *Biochemistry*, New York, W. H. Freeman, **1988**.
- ¹³⁴ a) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**; b) J. D. Roberts, J. Peroutka, N. Farrell, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *77*, 51.
- ¹³⁵ a) A. C. G. Hotze, S. E. Casper, D. de Vos, H. Kooigman, A. L. Spek, A. Flamingni, M. Bacac, G. Sava, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2004**, *9*, 354; b) A. H. Velders, K. Van der Schilden, A. C. G. Hotze, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, *Dalton Trans.* **2004**, 448; c) E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Curr. Top. Med. Chem.*, **2004**, *4*, 1525; d) E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, *Met. Ions. Biol. Syst.*, **2004**, *42*, 323; e) Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Salder, *Chem. Commun.*, **2005**, 4764; f) C. G. Hartinger, S. Zorbas-Selfried, M. A. Jakupiec, B. Kynast, H. Zorbas, B. K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 891.
- ¹³⁶ a) I. Greguric, J. R. Aldrich-Wright, J. G. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3621; b) J. G. Collins, A.-D. Sleeman, J. R. Aldrich-Wright, I. Greguric, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3133; c) D. Z. Coggan, I. S. Haworth, P. J. Bates, A. Robinson, A. Rodger, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4486; d) B. Onfelt, P. Lincoln, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10846; e) K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2777; f) B. T. Farrer, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 44.
- ¹³⁷ B. Schoentjes, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 1.
- ¹³⁸ I. Meistermann, A. Rodger, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P. M. Rodger, J. Peberdy, C. J. Isaac, M. J. Hannon, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **2002**, *99*, 5069.

- ¹³⁹ A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Usón, J. Aymani, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1227.
- ¹⁴⁰ A. C. G. Hotze, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4839.
- ¹⁴¹ a) R. A. Bissel, E. Córdoba, A. E. Knifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, *369*, 133; b) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9399; c) G. De Santis, L. Fabrizzi, D. Iacopino, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 827; d) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 405; e) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 611; f) L. Fabrizzi, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambbarbieri, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 682.
- ¹⁴² J.-P. Gisselbretcht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. V. Meersche, *Nouv. J. Chim.*, **1984**, *8*, 661.
- ¹⁴³ K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruña, C. R. Arana, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4422.
- ¹⁴⁴ a) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6311; b) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10454.
- ¹⁴⁵ M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2082.
- ¹⁴⁶ a) M. Yoshizawa, S. Miyagi, M. Kawano, K. Ishiguro, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9172; b) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7000; c) T. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2067.
- ¹⁴⁷ J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 197 e referencias citadas.
- ¹⁴⁸ H. Beraldo, A. M. Barreto, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, N. L. Speziali, C. B. Pinheiro, G. Chapuis, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *645*, 213 e referencias citadas.
- ¹⁴⁹ S. Shanmuga, S. Raj, H-K Fun, X. Zhang, Y.-P. Tian, F.-X. Xie, J. Ma, *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, *C56*, 1238.
- ¹⁵⁰ D. B. Lovejoy, D. R. Richardson, P. V. Bernhardt, *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, *C56*, 341.
- ¹⁵¹ a) A. V. Ablov, R. A. Stukan; K. I. Turta; N. V. Gerbeleu; C. V. Dyatlova; N. A. Barba, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1977**, *19*, 109; b) S. B. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *63*, 127; c) D. X. West, J. K. Swearingen, T. J. Romack, I. S. Billeh, J. P. Jasinski, Y. Li, R. J. Staples, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *570*, 129.
- ¹⁵² J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda-Varela, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1109.

- ¹⁵³ a) N. V. Gerbeleu, M. D. Revenko, V. M. Leovats, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 1009; b) V. M. Leovac, V. I. Cesljevic, *Trans. Met. Chem.*, **1987**, *12*, 504; c) G. A. Bogadnovic, A. Spasojevic-de Biré, B. V. Prelesnik, V. M. Leovac, *Acta Cryst.*, **1998**, *C54*, 766.
- ¹⁵⁴ a) D. X. West, C. E. Ooms, J. S. Saleda, H. Gebremedhin, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1994**, *19*, 554; b) K. A. Ketcham, I. Garcia, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 859; c) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 1911.
- ¹⁵⁵ a) G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Höherner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 841; b) S. B. Jiménez-Pulido, F. M. Linares-Ordóñez, M. N. Moreno-Carretero, M. Quirós-Olozábal, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 1096 e referencias citadas.
- ¹⁵⁶ a) C. A. Brown, W. Kaminsky, K. A. Claborn, K. I. Goldberg, D. X. West, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, *13*, 10; b) M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3337 e referencias citadas.
- ¹⁵⁷ a) D. X. West, C. S. Carlson, K. J. Bouck, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1991**, *16*, 271; b) D. X. West, H. Gebremedhin, T. J. Romack, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1994**, *19*, 426; c) D. X. West, N. M. Kozub, G. A. Bain, *Transition Met. Chem.*, **1996**, *21*, 52; d) D. X. West, G. A. Bain, R. J. Butcher, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, J. P. Jasinsky, Y. Li, R. Y. Pozdniakiv, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 665.
- ¹⁵⁸ a) I. Antonini, F. Claudi, P. Franchetti, M. Grifantini, S. Martelli, *J. Med. Chem.*, **1977**, *20*, 447; b) M. Mohan, P. Sharma, N. K. Jha, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *106*, 117; c) M. C. Liu, T. S. Lin, P. Penketh, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, 4234.
- ¹⁵⁹ a) K. N. Zelenin, O. B. Kuznetsova, V. V. Alekseyev, P. B. Terentyev, V. N. Torocheshnikov, V. V. Ovcharenko, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 1257; b) K. N. Zelenin, V. V. Alekseyev, O. B. Kuznetsova, V. N. Torocheshnikov, L. A. Khorseeva, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 5327.
- ¹⁶⁰ a) M. Gruttadauria, F. Buccheri, S. Buscemi, G. Cusmano, R. Noto, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.*, **1992**, *29*, 233; b) P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1345; c) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2639.
- ¹⁶¹ a) A. Arquero, M. Cañadas, M. Martínez-Ripoll, M. A. Mendiola, A. Rodriguez, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 11271; b) A. Castiñeiras, E. Bermejo, D. X. West, *J. Mol. Struct.*, **1999**, *478*, 73; c) M. A. Blanco, E. López-Torres, M. A. Mendiola, E. Brunet, M. T. Sevilla, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 1525; d) E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg.*

- Chem.*, **2006**, *45*, 3103; e) A. I. Matesanz, C. Pastor, P. Souza, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *34*, 5433.
- ¹⁶² a) S. Kubota, Y. Ueda, K. Fujikane, K. Toyooka, M. Shibuya, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 1473; b) L. Somogyi, *Liebigs Ann. Chem.*, **1993**, 931; c) S. S. Salim, K. Saleem, M. A. Khan, *Indian J. Chem.*, **1997**, *36B*, 617.
- ¹⁶³ a) G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile, L. Librici, *J. Heterocyclic Chem.*, **1977**, *14*, 853; b) R. Noto, F. Buccheri, G. Cusmano, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.*, **1991**, *28*, 1421; c) R. Noto, P. L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.*, **1996**, *38*, 863; d) J. S. Casas, M. V. Castaño, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L. M. Sanjuan, J. Sordo, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1550; e) P. L. Meo, M. Gruttadauria, R. Noto, **2005**, *Arkivoc*, 114.
- ¹⁶⁴ R. Noto, P. L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.*, **1999**, *36*, 667.
- ¹⁶⁵ a) V. V. Ovcharenko, V. V. Lashin, P. B. Terent'ev, *Chemistry of heterocyclic compounds*, **1993**, *29*, 844; b) S. Buscemi, M. Gruttadauria, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 999; c) A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3653.
- ¹⁶⁶ a) L. Somogyi, *Liebigs Ann.*, **1995**, *4*, 721; b) M.-H. Shih, C.-L. Wu, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10917; c) E. López-Torres, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, *Dalton Trans.*, **2007**, 1194.
- ¹⁶⁷ a) M. B. Ferrari, G. G. Fava, G. Pelisi, M. C. Rodríguez-Argüelles, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3035; b) E. López-Torres, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2890.
- ¹⁶⁸ J. P. Scovill, D. L. Klayman, J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1991**, *63*, 273.
- ¹⁶⁹ M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *83*, 169.
- ¹⁷⁰ P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, V. Díez-Gómez, R. Gil-García, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 259.
- ¹⁷¹ E. I Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.
- ¹⁷² S. Patay, *The chemistry of thiol group*, Ed. John Wiley and Sons, London, **1984**, Vol. 1-2.
- ¹⁷³ A. I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 780.
- ¹⁷⁴ P. Gómez-Saiz, R. Gil-García, M. A. Maestro, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3409.
- ¹⁷⁵ D. X. West, S. B. Padhye, P. B. Sonawane, *Struct. Bonding* (Berlin) **1991**, *76*, 1.
- ¹⁷⁶ B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. R. Pickens, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *46*, L59.
- ¹⁷⁷ D. X. West, A. E. Liberta, S. B. Padhye, R. C. Chitake, P. B. Sonawane, A. S. Kumbhar, R. G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 49.

- ¹⁷⁸ M. Carcelli, P. Mazza, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zanni; *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *57*, 43 e referencias citadas.
- ¹⁷⁹ A. Bachi, A. Bonardi, M. Carcelli, P. Mazza, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, C. Solinas, F. Zanni, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, *69*, 101.
- ¹⁸⁰ R. Todeschini, A. L. P. De Miranda, K. C. M. Da Silva, S. C. Parrini, E. J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.*, **1998**, *33*, 189.
- ¹⁸¹ a) P. W. Sadler, *Ann. NY Acad. Sci.*, **1965**, *130*, 71; b) G. M. Abu El-Reasch, M. A. Khattab, U. I. El-Ayaan, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1992**, *22*, 1417.
- ¹⁸² a) I. H. Hall, K. G. Rajendran, D. X. West, A. E. Liberta, *Anticancer Drugs*, **1993**, *4*, 231; b) D. X. West, A. E. Liberta, K. G. Rajendran, I. H. Hall, *Anticancer Drugs*, **1993**, *4*, 241; c) I. H. Hall, M. C. Miller, D. X. West, *Metal-Based Drugs*, **1997**, *4*, 89.
- ¹⁸³ S. N. Pandeya, D. Siram, G. Nath and E. DeClercq, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **1999**, *9*, 25 e referencias citadas.
- ¹⁸⁴ a) A. G. Quiroga, C. Navarro Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 119 e referencias citadas; b) H. Beraldo, D. Gambino, *Mini Rev. Med. Chem.*, **2004**, *4*, 31.
- ¹⁸⁵ J. Easmon, G. Pustinger, G. Heinisch, T. Roth, H.H. Fiebig, W. Holzer, W. Jager, M. Jenny, J. Hoffmann, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 2164.
- ¹⁸⁶ G. Nocentini, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **1996**, *22*, 89.
- ¹⁸⁷ A. R. Cowley, J. Davis, J. D. Dilworth, P. S. Donnelly, R. Dobson, A. Nightingale, J. M. Peach, B. Shore, D. Kerr, L. Seymour, *Chem. Commun.*, **2005**, 845.
- ¹⁸⁸ a) F. A. French, E. J. Blanz, J. R. DoAmaral, D. A. French, *J. Med. Chem.*, **1970**, *13*, 1124; b) K. C. Agrawal, B. A. Booth, S. M. DeNuzzo, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **1975**, *18*, 368; c) L. F. Lin, S. J. Lee, C. T. Chen, *Heterocycles*, **1977**, *7*, 347; d) J. G. Cory, A. H. Cory, G. Rappa, A. Lorico, M. C. Liu, T. S. Lin, A. C. Sartorelli, *Biochem. Pharmacol.*, **1994**, *48*, 335; e) M. C. Liu, T. S. Lin, J. G. Cory, A. H. Cory, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **1996**, *39*, 2586.
- ¹⁸⁹ a) I. H. Hall, O. T. Wong, J. M. Chapman, *Anticancer Drugs*, **1995**, *6*, 147; b) J. G. Cory, A. H. Cory, G. Rappa, A. Lorico, M. C. Liu, T. S. Lin, A. C. Sartorelli, *Adv. Enzyme Regul.*, **1995**, *35*, 55; c) M. C. Miller, K. F. Bastow, C. N. Stineman, J. R. Vance, S. C. Song, D. X. West, I. H. Hall, *Arch. Pharm.*, **1998**, *331*, 121.
- ¹⁹⁰ a) M. B. Ferrari, G. G. Fava, E. Leporati, G. Pelosi, R. Rossi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, *70*, 145; b) M. C. Miller, C. N. Stineman, J. R. Vance, D. X. West, I. H. Hall, *Anticancer Res.*, **1998**, *18*, 4131; c) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, W. A. Denny, G. J. Finlay, J. D. Ranford, *J. Inorg. Biochem.*,

- 1998**, 70, 175; d) D. K. Saha, S. Padhye, S. Padhye, *Met. Based Drugs*, **2001**, 8, 73; e) H. Zhang, R. Thomas, D. Oupicky, F. Peng, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, 13, 47.
- ¹⁹¹ a) A. Papageorgiou, Z. Iakovidou, D. Mourelatos, E. Mioglou, L. Boutis, A. Kotsis, D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, D. X. West, M. A. Demertzis, *Anticancer Res.*, **1997**, 17, 247; b) D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, V. Varagi, A. Papageorgiou, D. Mourelatos, E. Mioglou, Z. Iakovidou, A. Kotsis, *Chemotherapy*, **1998**, 44, 421; c) A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 1399; d) D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 78, 347; e) D. Kovala-Demertzi, A. Boccarelli, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *Chemotherapy*, **2007**, 53, 148; f) J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, M. L. Pérez-Parallé, A. Sánchez, A. Sánchez-González, J. Sordo, A. Touceda, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, 102, 33.
- ¹⁹² a) M. C. Rodríguez-Argüelles, M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, 58, 157; b) A. I. Matesanz, J. M. Pérez, P. Navarro, J. M. Moreno, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 76, 29.
- ¹⁹³ a) N. E. Morrison, F. M. Collins, *Int. J. Lepr. Other Mycobact. Dis.*, **1981**, 49, 180; b) F. M. Collins, D. L. Klayman, N. E. Morrison, *J. Gen. Microbiol.*, **1982**, 128, 1349; c) C. C. Shepard, D. L. Klayman, J. P. Scovill, N. E. Morrison, *Int. J. Lepr. Other Mycobact. Dis.*, **1984**, 52, 7.
- ¹⁹⁴ a) G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2601; b) N. C. Kasuga, K. Sekino, C. Koumo, N. Shimada, M. Ishikawa, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 84, 55; c) N. C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokohama, S. Nakano, N. Shimada, C. Kouma, K. J. Nomiya, *Inorg. Biochem.*, **2003**, 96, 298.
- ¹⁹⁵ a) K. S. Kumar, S. K. Singh, S. N. Pandeya, *Bol Chi. Farm.*, **2001**, 140, 238; b) S. A. Khan, P. Kumar, R. Joshi, P. F. Iqbal, K. Saleem, *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, 43, 2029 e referencias citadas.
- ¹⁹⁶ a) D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.*, **1983**, 26, 35; b) D. L. Klayman, A. J. Lin, J. M. Hoch, J. P. Scovill, C. Lambros, A. S. Dobek, *J. Pharm. Sciences*, **1984**, 73, 1763.
- ¹⁹⁷ a) D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, J. R. Millar, C. Papadopoulou, C. Dodorou, G. Filousis, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 555; b) D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, E. Filiou, A. A. Pantazaki, P. N. Yadav, J. R. Miller, Y. Zheng, D. A. Kyriakidis, *Biomaterials*, **2003**, 16, 411; c) R. Prabhakaran, S. V. Renukadevi, R. Karvembu, R. Huang, J. Mautz, G. Huttner, R. Subashkumar, K. Natarajan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, 43, 268.

- ¹⁹⁸ a) D. X. West, C. S. Carlson, A. C. Whyte, *Transition Met. Chem.*, **1990**, *15*, 43; b) A. S. Kumbhar, S. B. Padhye, D. X. West, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1991**, *16*, 276; c) A. E. Liberta, D. X. West, *Biometals*, **1992**, *5*, 121; d) D. X. West, I. Thientanavanich, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1995**, *20*, 303.
- ¹⁹⁹ a) A. S. Khumbar, S. B. Padhye, A. P. Saraf, H. B. Mahajan, B. A. Chopade, D. X. West, *Biol. Met.*, **1991**, *4*, 141; b) M. A. Ali, A. H. Mirza, A. Monsur, S. Hossain, M. Nazimuddin, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1045; c) T. Bal, B. Atasever, Z. Solakoğlu, S. Erdem-Kuruca, B. Ülküseven, *Eur. J. Med. Chem.*, **2007**, *42*, 161 e referencias citadas.
- ²⁰⁰ a) D. X. West, D. L. Huffman, J. S. Saleda, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **1991**, *16*, 565; b) R. K. Agarwal, L. Singh, D. K. Sharma, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2006**, 59509 e referencias citadas.
- ²⁰¹ a) J. P. Scovill, D. L. Klayman, C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, *J. Med. Chem.*, **1984**, *27*, 87; b) C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, J. P. Scovill, D. L. Klayman, D. E. Davidson, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1982**, *22*, 981; c) A. Walcourt, M. Loyevsky, D. B. Lovejoy, V. R. Gordeuk, D. R. Richardson, *Internacional J. Biochem. & Cell Biol.*, **2004**, *36*, 401; d) D. C. Greenbaum, Z. Mackey, E. Hansell, P. Doyle, J. Gut, C. R. Caffrey, J. Lehrman, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, K. Chibale, *J. Med. Chem.*, **2004**, *47*, 3212.
- ²⁰² a) G. Aguirre, L. Boiani, H. Cerecetto, M. Fernández, M. González, A. Denicola, L. Otero, D. Gambino, C. Rigol, C. Olea-Azar, M. Faundez, *Bioorganic & Med. Chem.*, **2004**, *12*, 4885;
b) N. Fujii, J. P. Mallari, E. J. Hansell, Z. Mackey, P. Doyle, Y. M. Zhou, J. Gut, P. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, R. K. Guy, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2005**, *15*, 121.
- ²⁰³ a) N. B. Shailendra, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2003**, *13*, 689;
b) N. Bharti, F. Athar, M. R. Maurya, A. Azam, *Bioorganic & Med. Chem.*, **2004**, *12*, 4679;
c) S. Sharma, F. Athar, M. R. Maurya, F. Naqvi, A. Azam, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, *40*, 557 e referencias citadas.
- ²⁰⁴ G. A. Bain; D. X. West, J. Krejci, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, *Polyhedron*, **1996**, *16*, 855.
- ²⁰⁵ a) Y. Teitzt, D. Ronen, A. Vansover, T. Stematsky, J. L. Riggs, *Antiviral Res.*, **1994**, *24*, 305;
b) T. R. Bal, B. Anand, P. Yogeeswari, D. Sriram, *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, **2005**, *15*, 4451.
- ²⁰⁶ a) M. C. Pirrung, S. V. Pansare, K. D. Sarma, K. A. Keith, E. R. Kern, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, 3045; b) D. C. Quenelle, K. A. Keith, E. R. Kern, *Antiviral Res.*, **2006**, *71*, 24 e referencias citadas.
- ²⁰⁷ a) C. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1981**, *19*, 682; b) A. Tang, E. J. Lien, M. M. Lai, *J. Med. Chem.*, **1985**, *28*, 1103.

- ²⁰⁸ a) C. Jr. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antiviral Res.*, **1986**, *6*, 197; b) P. Genova, T. Varadinova, A. I. Matesanz, D. Marinova, P. Souza, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2004**, *197*, 107; c) D. Kovala-Demertzi, T. Varadinova, P. Genova, P. Souza, M. A. Demertzis, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2007**, 56165.
- ²⁰⁹ a) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 67; b) A. Von Zelewsky, O. Mamula, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 219.
- ²¹⁰ a) J. Fielden, D.-L. Long, C. Evans, L. Cronin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3930; b) T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, S. J. A. Pope, D. Sykes, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2007**, 1006; c) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2006**, 4996.
- ²¹¹ a) A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *210*, 11; b) G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 841.
- ²¹² T. K. Ronson, H. Adams, L. P. Harding, R. W. Harrington, W. Clegg, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2777.
- ²¹³ E. Labisbal, A. Castiñeiras, C. A. Brown, D. X. West, *Z. Naturforsch. B*, **2001**, 230.
- ²¹⁴ a) A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, E. Labisbal, A. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5270; b) L. Alsop, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. Peach, J. T. Rider, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 2770.
- ²¹⁵ A. I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 780.
- ²¹⁶ E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5222.
- ²¹⁷ a) C.-Y. Duan, X.-Z. You, T. C. W. Mak, *Acta Cryst.*, **1998**, *C54*, 1395; b) C.-Y. Duan, X.-Z. You, T. C. W. Mak, *Acta Cryst.*, **1998**, *C54*, 1397; c) X.-Q. Che, Y.-X. Gao, J.-W. Wang, *Acta Cryst.*, **2006**, *C62*, M440.
- ²¹⁸ R. M. Pedrido. Tese Doutoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.
- ²¹⁹ M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 4.
- ²²⁰ R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.* **2005**, 572.
- ²²¹ R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1036.
- ²²² R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.
- ²²³ M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. Fondo, F. Novio, D. Navarro, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *347*, 53.

- ²²⁴ a) M. Vázquez, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, C. Lodeiro, J. Mahía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 870; b) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, R. Pedrido, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1128.
- ²²⁵ L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 197.
- ²²⁶ A. P. de Silva, H. Q. N. Gunarantne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Advances in Supramolecular Chemistry*, Jai Press Inc., **1997**, vol. 4, p. 1-53.
- ²²⁷ a) A. W. Czarnik (Ed.), *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition*, American Chemical Society, Washington DC, **1993**; b) J. P. Desvergne, A. W. Czarnik (Eds.), *Chemosensors of Ion and Molecular Recognition*, Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- ²²⁸ L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 455.
- ²²⁹ a) R. Miao, Q.-Y. Zheng, C.-F. Chen, Z.-T. Huang, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 4959; b) C.-F. Chen, Q.-Y. Chen, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3957.
- ²³⁰ A. P. de Silva, H. Q. N. Gunarantne, C. McVeigh, G. E. M. Maguire, P. R. S. Maxwell, E. O'Hanlon, *Chem. Commun.*, **1996**, 2191.
- ²³¹ a) J. M. Walker, *Methods Mol. Biol.*, **1994**, *32*, 321; b) A. Torrado, G. K. Walkup, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 609.
- ²³² C. Bargossi, M. C. Fiorini, M. Montalti, L. Prodi, F. Bolletta, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *208*, 17 e referencia citadas.
- ²³³ P. Jiang, L. Chen, J. Lin, Q. Liu, J. Ding, X. Gao, Z. Guo, *Chem. Commun.*, **2002**, 1424.
- ²³⁴ L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, F. Dallavalle, G. Folesani, M. Lanfranchi, R. Corradini, S. Pagliari, R. Marchelli, *Helvetica Chimica Acta*, **2001**, *84*, 690.
- ²³⁵ a) T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12696; b) S. Aoki, K. Sakurama, N. Matsuo, Y. Yamada, R. Takasawa, S. Tanuma, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9066.
- ²³⁶ L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Licchelli, P. M. Maccarini, D. Sacchi, M. Zema, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 4965.
- ²³⁷ M. H. Lim, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12170.
- ²³⁸ K. J. Franz, N. Singh, B. Spingler, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4081.
- ²³⁹ a) R. Métivier, I. Leray, B. Valeur, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4480; b) V. Bhalla, R. Kumar, M. Kumar, A. Dhir, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 11153.
- ²⁴⁰ M. C. Aragoni, M. Arca, A. Bencini, A. J. Blake, C. Caltagirone, A. Decortes, F. Demartin, F. A. Devillanova, E. Faggi, L. S. Dolci, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, L. Prodi, C. Wilson, B. Valtancoli, N. Zaccheroni, *Dalton Trans.*, **2005**, 2994.

Capítulo 2

Obxectivos e plan de traballo

CAPÍTULO 2

Obxectivos e plan de traballo

2.1. Obxectivos

Como se comentou no capítulo de introdución, os factores que determinan a obtención dos diferentes tipos de arquitecturas supramoleculares (helicatos, caixas,) son diversos e complexos. A pesar de que algúns destes factores xa foron estudados (diseño dos ligandos, método de síntese, disolvente,) queda aínda moito traballo por facer neste campo.

Os principais obxectivos desta memoria centraranse no deseño e síntese de ligandos potencialmente precursores de sistemas supramoleculares e, posteriormente, no estudo da química de coordinación resultante das interaccións dos diferentes ligandos con diversos metais mono- e divalentes. Deste xeito trataremos de obter, a partir dos complexos metálicos sintetizados, información intrínseca sobre as leis e factores que gobernan os procesos de autoensamblaxe na Química Supramolecular.

Finalmente, coa intención de establecer a súa potencial utilidade, evaluaranse algunhas propiedades en disolución dalgúns destes compostos mediante técnicas como RMN multinuclear e emisión de fluorescencia.

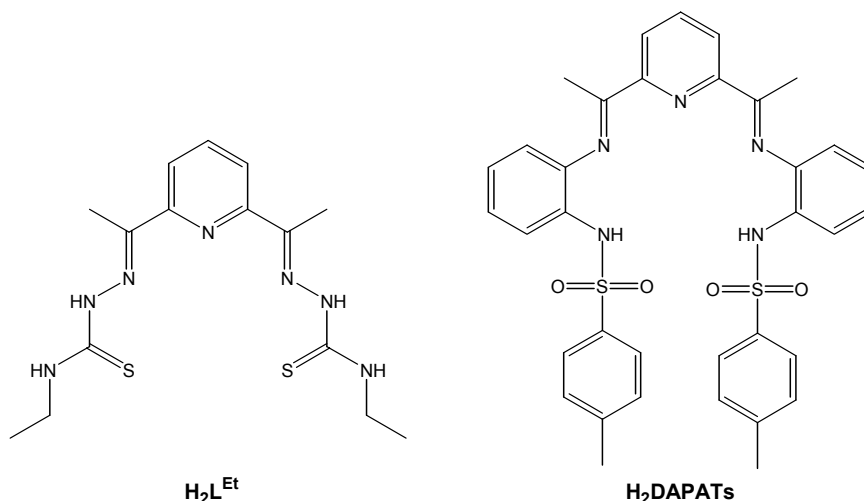
2.1.1. Deseño dos ligandos

Para o deseño dos ligandos tomaremos en consideración aqueles sistemas que resultaron ser precursores axeitados para a obtención de sistemas metálicos de interese supramolecular. Co fin de coñecer máis polo miúdo os factores que afectan á súa formación, procedeuse a introducir nos ligandos precursores certas modificacións estruturais, afectando fundamentalmente ó número e natureza dos átomos doadores.

Os ligandos pentadentados derivados de tiosemicarbazona son ligandos altamente versátiles en canto á súa química de coordinación pola grande variedade de sistemas que xeran. O noso grupo de investigación foi o primeiro en deixar constancia da relevancia supramolecular dalgúns destes sistemas. Así, empregando os ligandos pentadentados $[N_3S_2]$ derivados de 2,6-diacetilpiridina¹ ($H_4DAPTsz-R$ ou H_2L^R , $R= Me, Et$ (Esquema 2.1), Ph) obtivéronse complexos monómeros,² pero tamén caixas³ e *bishelicatos*, tanto dinucleares^{2b, 4, 5} como tetranucleares clúster.⁵ A obtención das diferentes especies depende fundamentalmente do ión metálico empregado. É por iso polo que cómpre investigar se a introdución de novas variacións nos esqueletos dos ligandos tiosemicarbazona modifica a arquitectura e nuclearidade das especies obtidas.

Obxectivos e plan de traballo

Prepararanse ademais, co mesmo obxectivo, ligandos dansilados asimétricos e simétricos que se diferenciarán tanto na estrutura como na denticidade e mesmo no tipo de átomos dadores. O uso de ligandos que conteñen grupos fluoróforos, neste caso o grupo dansilo, permitiríanos ampliar o estudo en disolución tanto dos ligandos como dos seus complexos metálicos. Algúns destes ligandos presentan variacións estruturais con respecto ó ligando tosilado [N₅] dador H₂DAPATs, tamén derivado de 2,6-diacetilpiridina, empregado polo noso grupo de investigación como precursor de complexos monohelicoidais (Esquema 2.1).⁶ Os resultados obtidos poñen de manifesto a necesidade de introducir modificacións na estrutura deste ligando para incrementar a nuclearidade dos compostos.



Esquema 2.1: Ligandos derivados de 2,6-diacetilpiridina estudados previamente no grupo de investigación.

Seguidamente, faremos unha breve descrición de cada un dos ligandos deseñados nesta memoria e dos obxectivos concretos que con eles nos propoñemos.

2.1.1.1. Ligandos base de Schiff tiosemicarbazona

Estudaremos o comportamento de ligandos que conteñen o grupo etilo como substituínte do nitróxeno tioamídico da tiosemicarbazona. Así traballaremos con catro novos ligandos de diferente denticidade que serán obtidos mediante a condensación de 4-N-etil-3-tiosemicarbazida con diferentes precursores carbonílicos: 2-piridíncarboxaldehído, 1,3-diacetilbenceno, 2-tosilaminobenzaldehído e o precursor 2-acetil-6-{1-[2-(dansilamino)fenilamino]etiliden}piridina (DAPDs), derivado da

monocondensación de 2,6-diacetilpiridina con 2-dansilaminoanilina (Capítulo 3, Esquema 3.3).

As denticidades serán variadas para comprobar como inflúe na estabilización dos complexos metálicos a presenza dun número determinado de átomos dadores. Así estudaranse:

- Dous ligandos con denticidade tres $[N_2S]$, derivados de 2-piridíncarboxaldehído e 2-tosilaminobenzaldehído, respectivamente.
- Un ligando con denticidade catro $[N_2S_2]$, derivado de 1,3-diacetilbenceno.
- Un ligando con denticidade cinco $[N_4S]$, moi diferente dos anteriores no que combinamos unha rama tiosemicarbazona cunha rama de amina dansilada.

A nomenclatura empregada para os ligandos derivará dos reactivos de partida e incluírá como prefixo o número de hidróxenos máis acídicos (H_n , $n = 1, 2$). A continuación conterá unha abreviatura do precursor carbonílico (*PCA*: 2-piridíncarboxaldehído, *DAB*: 1,3-diacetilbenceno, *Ts*: 2-tosilaminobenzaldehído e *DAPDs*: 2-acetil-6-{1-[2-(dansilamino)fenilamino]etiliden}piridina) e por último indicárase o substituínte da rama tiosemicarbazona (Et), común para todos eles.

2.1.1.1a. Derivado de 2-piridíncarboxaldehído (tridentado N_2S): *HPCAEt*

O ligando denominado *HPCAEt* (2-piridíncarboxaldehído-4N-etiltiosemicarbazona) sintetizarase por reacción de 4-N-etil-3-tiosemicarbazida con 2-piridíncarboxaldehído. Este ligando asimétrico (Figura 2.1) posúe cinco átomos potencialmente dadores (catro nitróxenos e un xofre) na súa estrutura aínda que, previsiblemente, se comportará como tridentado $[N_2S]$ na coordinación fronte ós ións metálicos, empregando os átomos de nitróxeno imínico e piridínico así como o átomo de xofre tioamídico.

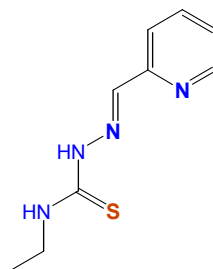


Figura 2.1: Ligando *HPCAEt*.

Co estudo da química de coordinación deste ligando pretendemos establecer se a ausencia dunha das ramas tiosemicarbazona no ligando pentadentado H_2L^{Et}

(Esquema 2.1) ten algunha influencia tanto na estrutura dos complexos metálicos formados como na súa nuclearidade. Prestaremos especial atención ás especies derivadas de Ag(I) e Cu(I)/Cu(II), posto que nestes casos o ligando pentadentado precursor H_2L^{Et} daba lugar a helicatos clúster.⁵

2.1.1.1b. Derivado de 2- tosilaminobenzaldehído (tridentado N_2S): H_2TsEt

O ligando asimétrico H_2TsEt (N-{2-([4-N-etiltiosemicarbazona]metil)fenil}-p-toluensulfonamida) obtérase por condensación entre a 4-N-etil-3-tiosemicarbazida e 2-tosilaminobenzaldehído. O ligando (Figura 2.2) posúe na súa estrutura cinco átomos potencialmente dadores (catro nitróxenos e un xofre). Tendo en conta o comportamento coordinativo habitual das tiosemicarbazonas, cabe esperar que este ligando actúe como tridentado $[N_2S]$, constituíndo este sistema dador os átomos de nitróxeno imínico e sulfonamídico e o átomo de xofre tioamídico. Debemos sinalar que non é de esperar que os osíxenos do grupo tosilo se coordinen ós centros metálicos aínda que poden chegar a establecer interaccións de tipo secundario.⁶

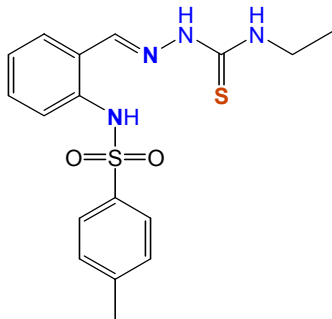


Figura 2.2: Ligando H_2TsEt .

Co ligando H_2TsEt trataremos de establecer se, mantendo a denticidade do ligando HPCAET, a substitución dun nitróxeno piridínico por un grupo NH ácido e a introdución dun grupo voluminoso modifican a estrutura e nuclearidade dos complexos obtidos. Este ligando, potencialmente dianiónico, poderá comportarse como dinucleante posibilitando a formación de complexos dímeros para acadar a xeometría de coordinación axeitada para cada ión metálico. O grupo tosilo, no caso de formarse especies polinucleares, tenderá a dispoñerse o máis lonxe posible para minimizar as repulsións estéricas. Ademais a presenza dun grupo fluoróforo no ligando podería permitir o seu estudo como quimiosensor luminescente fronte a diferentes ións metálicos.

2.1.1.1c. Derivado de 1,3-diacetilbenceno (tetradentado N_2S_2): H_2DABEt

O ligando H_2DABEt (Figura 2.3) (1,3-diacetilbenceno *bis*(4N-etiltiosemicarbazona)) obtérase por reacción de 4-N-etil-3-tiosemicarbazida e 1,3-diacetilbenceno. Este ligando contén oito átomos que podería utilizar como dadores (seis nitróxenos e dous xofres), aínda que o comportamento máis habitual sería como tetradentado $[N_2S_2]$. Este sistema dador estaría constituído polos dous átomos de nitróxeno imínicos e polos dous átomos de xofre tioamídicos.

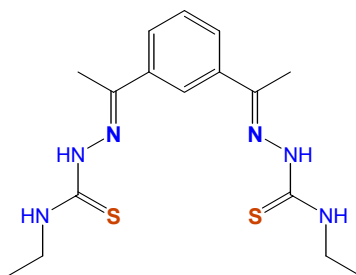


Figura 2.3: Ligando H_2DABEt .

Co estudo da química de coordinación deste ligando pretendemos determinar se a ausencia do nitróxeno piridínico no espaciador do ligando pentadentado H_2L^{Et} (Esquema 2.1), e polo tanto a diminución da denticidade no ligando, ten algunha influencia na natureza dos complexos formados. Prestaremos especial atención a aqueles metais que daban lugar a dihelicatos (Zn) ou a dihelicatos clúster (Cu, Ag) cos ligandos tiosemicarbazona pentadentados.^{2b, 4, 5, 7} Tendo en conta que H_2DABEt é un ligando potencialmente dianiónico e que non posúe átomos dadores no espaciador, a formación de especies diméricas (helicatos ou caixas) debería estar favorecida fronte á formación de especies monómeras.

2.1.1.1d. Derivado de DAPDs (pentadentado N_4S): $H_2DAPDsEt$

O ligando asimétrico $H_2DAPDsEt$ (Figura 2.4) (*N*-(2-([1-(6-{1-(4N-etiltiosemicarbazona)etano}-2-piridinil)etiliden]amino}fenil)-dansilamina) obtérase por condensación de 4-N-etil-3-tiosemicarbazida co precursor carbonílico DAPDs (Capítulo 3, apartado 3.5.1.1).

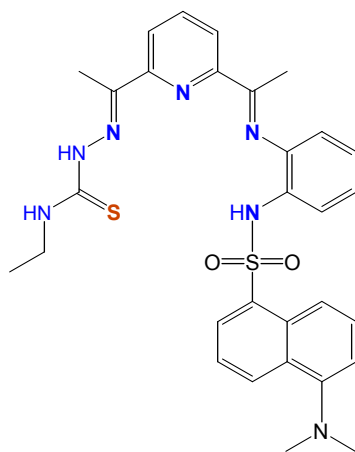


Figura 2.4: Ligando H₂DAPDsEt.

Este ligando posúe sete átomos que se poderían utilizar para a coordinación ós centros metálicos (seis nitróxenos e un xofre). Sen embargo, cabe esperar que se comporte como pentadentado empregando o sistema dador [N₄S] formado polos dous átomos de nitróxeno imínicos, o nitróxeno sulfonamídico, o nitróxeno piridínico e o xofre tioamídico.

Neste caso trataremos de comprobar, mantendo o carácter pentadentado e dianiónico no ligando *b*ístiosemicarbazona H₂L^{Et} (Esquema 2.1), o efecto que produce a substitución dun átomo de xofre por un átomo de nitróxeno así como a introdución dun substituínte voluminoso nunha das ramas. Tamén trataremos de establecer se a introdución dunha rama tiosemicarbazona flexible nun ligando pentadentado [N₅] como era H₂DAPATs permite incrementar a nuclearidade dos compostos formados, posto que os complexos derivados deste ligando resultaron ser helicatos monómeros.

Tendo en conta o anteriormente mencionado é de esperar que os complexos derivados de H₂DAPDsEt posúan estrutura helicoidal. A súa nuclearidade virá determinada fundamentalmente pola natureza do metal empregado. Adicionalmente, o grupo voluminoso dansilo posúe propiedades de marcador fluorescente, o que nos axudará a realizar estudos sobre as propiedades fluorescentes do ligando e probar a súa capacidade como sensor de ións metálicos.

2.1.1.2. Ligandos base de Schiff dansilados

Empregaremos ligandos dansilados de denticidade variada, que serán sintetizados mediante a reacción de 2-dansilaminoanilina con hidroxí- e

dihidroxibenzaldehídos así como con dialdehídos aromáticos. A síntese do precursor 2-dansilaminoanilina describirase no Capítulo 3, apartado 3.5.1.1.

De novo, a nomenclatura dos ligandos procederá dos reactivos de partida e incluírá como prefixo o número de hidróxenos potencialmente desprotonables (H_n , $n=2$), seguido da abreviatura do precursor carbonílico (*SAL*: salicilaldehído, *RAI*: resorcinaldehído, *GAI*: gentilsaldehído, *ItAI*: isoftalaldehído, *TAI*: tereftalaldehído) e indicando finalmente a presenza do grupo dansilo (Ds).

2.1.1.2a. Derivados de hidroxibenzaldehídos (tridentado N_2O e tetradentados N_2O_2): H_2SALDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs

Prepararanse tres ligandos asimétricos $[N,O]$ dadores:

a) H_2SALDs (*N*-(2-((saliciliden)amino)fenil)-dansilamina), ligando con denticidade tres $[N_2O]$ derivado de 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído).

b) H_2RAIDs (*N*-(2-((2,4-dihidroxibenciliden)amino)fenil)-dansilamina), ligando con denticidade catro $[N_2O_2]$ derivado de 2,4-dihidroxibenzaldehído (resorcinaldehído).

c) H_2GAIDs (*N*-(2-((2,5-dihidroxibenciliden)amino)fenil)-dansilamina), ligando con denticidade catro $[N_2O_2]$ derivado de 2,5-dihidroxibenzaldehído (gentilsaldehído).

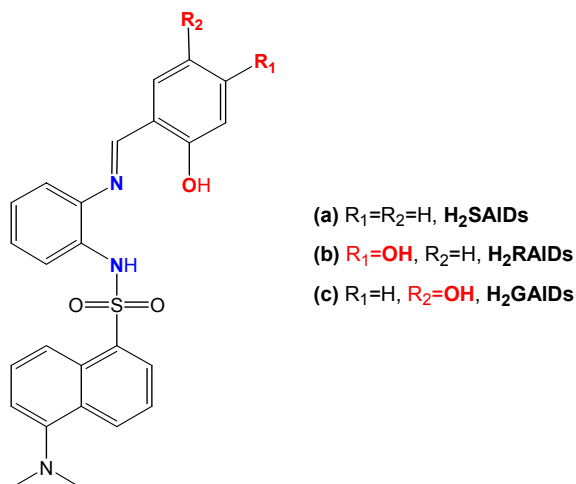


Figura 2.5: Ligandos dansilados H_2SALDs (a), H_2RAIDs (b) e H_2GAIDs (c).

O ligando H_2SALDs posúe na súa estrutura tres átomos potencialmente doadores (dous nitróxenos e o osíxeno fenólico). No caso dos ligandos H_2RAIDs e H_2GAIDs existen catro átomos potencialmente dadores (dous nitróxenos e dous osíxenos fenólicos). Como comentamos anteriormente, a coordinación dun osíxeno

sulfonamídico ó centro metálico é pouco probable aínda que nalgúns complexos se teñen atopado interaccións de tipo secundario.⁶ Tendo isto en conta, o ligando H₂SAIDs comportaríase como tridentado [N₂O], estando constituído o sistema dador polo átomo de nitróxeno imínico, o nitróxeno sulfonamídico e o átomo de osíxeno fenólico. Os ligandos H₂RAIDs e H₂GAIDs comportaríanse potencialmente como tetradentados [N₂O₂] dicompartimentais, xa que posúen un grupo hidroxilo adicional na súa estrutura, ou ben como tridentados [N₂O] se non empregan o segundo grupo hidroxilo.

A existencia nestes ligandos asimétricos de grupos hidroxilo dadores, tanto no compartimento interno como no externo, posibilitaría o establecemento de pontes intermetálicas favorecendo así a formación de especies polinucleares poligonais ou poliédricas. Trataremos de comprobar se o aumento no número de grupos hidroxilo así como o cambio na súa posición produce algunha variación estrutural nos complexos metálicos formados. A presenza do grupo voluminoso dansilo tamén nos permitirá determinar se este exerce algún tipo de impedimento estérico que poida condicionar a obtención de complexos dunha nuclearidade ou xeometría en particular.

2.1.1.2b. Derivados de dialdehídos aromáticos (tetradentados N₄): H₂ItAIDs e H₂TAIDs

Os ligandos sintetizados serán:

- a) H₂ItAIDs (N,N'-{benceno-1,3-diil bis[metilideniminobenceno-2,1-diil]}-bis(dansilamina)), derivado da condensación con 1,3-diformilbenceno (isofталaldehído).
- b) H₂TAIDs (N,N'-{benceno-1,4-diil bis[metilideniminobenceno-2,1-diil]}-bis(dansilamina)), derivado da condensación con 1,4-diformilbenceno (tereftalaldehído).

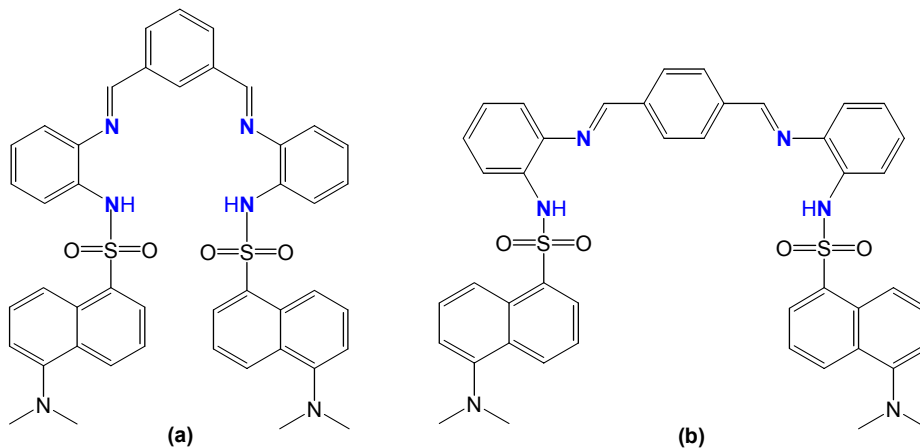


Figura 2.6: Ligandos dansilados H₂ItAIDs (a) e H₂TAIDs (b).

Ámbolos dous ligandos conteñen catro átomos de nitróxeno potencialmente dadores. O sistema doador [N₄] estaría formado polos dous átomos de nitróxeno imínicos e polos dous nitróxenos sulfonamídicos.

No noso grupo de investigación realizáronse estudos sobre a química de coordinación do ligando pentadentado [N₅] dador derivado de 2,6-diacetilpiridina, *H₂DAPATs*, que posuía como substituínte voluminoso o grupo tosilo (Esquema 2.1).^{1, 6} Co estudo da química de coordinación do ligando *H₂ItAlDs* preténdese comprobar se a ausencia dun átomo doador no espaciador inflúe na estrutura e na nuclearidade dos complexos metálicos. Ademais, co ligando *H₂TAlDs* tentaremos ver o efecto que produce a existencia dun espaciador máis longo na nuclearidade final das especies formadas. A presenza dun espaciador longo e de substituíntes voluminosos nos extremos son características que poderían favorecer a coordinación do ligando a máis de un centro metálico, posibilitando a formación de complexos dímeros (helicatos ou caixas).

2.1.2. Síntese dos complexos metálicos

Nesta memoria preténdese obter complexos metálicos neutros mediante a coordinación dos ligandos na súa forma desprotonada. O método de obtención elixido será a síntese electroquímica, que nos permitirá obter complexos metálicos neutros con elevada pureza e rendemento. Poderemos ademais comprobar a validez deste método de síntese para formar especies monómeras, dímeras ou polinucleares de estrutura particular.

Para levar a cabo o estudo da influencia do tamaño, carga, configuración electrónica do centro metálico,....etc, nas estruturas dos complexos sintetizados, escolleuse unha ampla variedade de metais en canto a tamaño e estado de oxidación.

2.1.3. Posibles aplicacións

Unha vez sintetizados e caracterizados tanto os ligandos base de Schiff como os complexos metálicos, estudarase o seu comportamento en disolución. Mediante a técnica de RMN multinuclear intentaremos establecer novas pautas a seguir á hora de propor o entorno ou xeometría de coordinación que acada en disolución o ión metálico estudado (prata, cadmio, estaño e chumbo). Esta técnica ten aplicación dentro do campo da bioloxía en estudos sobre a estrutura dalgunhas metaloproteínas⁸ e outros compostos con interese biolóxico, estudos da actividade catalítica de certos metaloenzimas,⁹ así como dentro da química medioambiental.¹⁰

Obxectivos e plan de traballo

Ademais tratarase de determinar a capacidade dalgúns dos ligandos obtidos como sensores fluorescentes e a diferente selectividade que poden presentar no proceso de recoñecemento fronte a determinados ións metálicos.

2.2. Plan de traballo

Nesta Tese levarase a cabo o seguinte plan de traballo:

- 1^o. Deseño e síntese de novos ligandos bases de Schiff derivados de tiosemicarbazonas e dansilo.
- 2^o. Caracterización dos ligandos sintetizados mediante as técnicas habituais empregadas para a caracterización de ligandos orgánicos: análise elemental, espectroscopia infravermella, espectrometría de masas (IE, FAB ou ESI), resonancia magnética nuclear de ^1H e ^{13}C /DEPT, así como difracción de raios X de monocristal nos casos en que sexa posible.
- 3^o. Síntese electroquímica de complexos neutros derivados de metais tanto monovalentes (Cu, Ag) como divalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn e Pb).
- 4^o. Caracterización dos complexos metálicos obtidos mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución:
 - a) *En estado sólido*: análise elemental, espectroscopia infravermella, medidas de momentos magnéticos e difracción de raios X de monocristal nos complexos para os que se obteñan monocristais axeitados.
 - b) *En disolución*: espectrometría de masas (FAB, ESI+), medidas de condutividade molar e espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H para os complexos diamagnéticos.
- 5^o. Estudo en disolución dalgúns dos compostos de prata, cadmio, estaño e chumbo mediante espectroscopia de RMN multinuclear (^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn , ^{207}Pb), así como estudos de Uv-Vis e emisión de fluorescencia para algunhas das series de complexos metálicos.

2.3. Bibliografía

- ¹ a) R. M. Pedrido. Tese Doutoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**; b) M. J. Romero. Tese de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.
- ² a) M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 4; b) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572.
- ³ R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.
- ⁴ R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 1036 e referencias citadas.
- ⁵ M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4182.
- ⁶ R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3193 e referencias citadas.
- ⁷ M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.
- ⁸ a) P. Palumaa, O. Zerbe, M. Vašák, *Biochemistry*, **1993**, 32, 2874; b) C. J. Hennehan, D. L. Pountney, O. Zerbe, M. Vašák, *Protein Sci.*, **1993**, 2, 1756; c) G. Öz, D. L. Pountney, I. M. Armitage, *Biochem. Cell Biol.*, **1998**, 76, 223; d) M. Ubbink, J. A. R. Worrall, G. W. Canters, E. J. J. Groenen, M. Huber, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **2002**, 31, 393.
- ⁹ a) R. S. Ehrlich, R. F. Colman, *Biochemistry*, **1989**, 28, 2058; b) G. A. Omburo, J. M. Kuo, L. S. Mullins, F. M. Raushel, *J. Biol. Chem.*, **1992**, 267, 13278; c) K. Kanaori, N. Uodome, A. Nagai, D. Ohta, A. Ogawa, G. Iwasaki, A. Y. Nosaka, *Biochemistry*, **1996**, 35, 5949.
- ¹⁰ N. Hertkorn, E. M. Perdue, A. Kettrup, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 6327.

Capítulo 3

Parte experimental

CAPÍTULO 3

Parte experimental

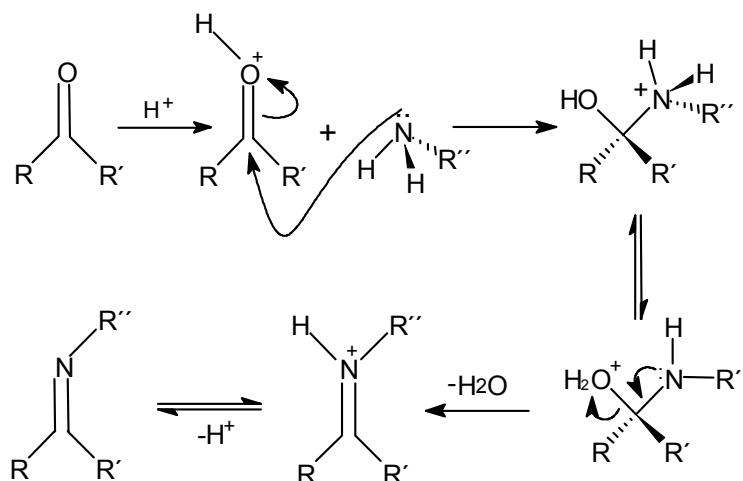
3.1. Os ligandos bases de Schiff

As bases de Schiff son compostos que conteñen o grupo azometino $-C=N-$, que se orixina pola condensación dun grupo carbonilo (aldehído ou cetona) cunha amina primaria ou directamente con amoníaco. Reciben o nome de bases de Schiff, en honor ó seu descubridor, Hugo Schiff.¹ Aínda sendo Schiff o que se pode considerar pioneiro na síntese e caracterización de complexos con este tipo de ligandos, concretamente derivados de cobre con N-arilsalicilaldiminas, foi Pfeiffer cos seus traballos o que despertou o interese por este tipo de compostos, aparecendo unha revisión bibliográfica sobre os mesmos no ano 1940.² Posteriormente teñen aparecido outras revisións³ e algún libro⁴ sobre determinados aspectos destes compostos, nos que se pode atopar moita información útil sobre a síntese e caracterización deste tipo de ligandos.

3.1.1. Xeralidades

Os complexos quelato metálicos están implicados en numerosos procesos biolóxicos. Nembargantes as dificultades de identificación do entorno metálico nestes sistemas son grandes e, usualmente, implican a comparación con compostos de coordinación previamente sintetizados no laboratorio. Dentro destes sistemas pódese destacar o complexo oxidante da auga no fotosistema II e a catalasa de manganeso nos que o entorno do átomo metálico parece estar formado por ligandos polidentados con N e O como átomos doadores.

As bases de Schiff, dada a súa similitude formal con numerosos ligandos macrocíclicos presentes na Química da vida, son ligandos de gran interese. En Química de coordinación o nome máis habitual para este tipo de compostos é o de bases de Schiff, pois foi Schiff o primeiro en utilizar estes compostos como ligandos con átomos de nitróxeno como dadores, aínda que tamén soen denominarse habitualmente *iminas*, e ó grupo azometino, *imino*.

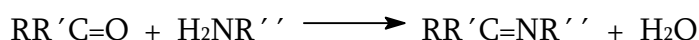


Esquema 3.1: Mecanismo da condensación de Schiff.

Os compostos preparados con amoníaco son moi inestables, dado que se poden hidrolizar rapidamente incluso coa auga xerada pola propia reacción de condensación, polo que as bases de Schiff máis habituais son as derivadas de aminas primarias.

As aminas primarias reaccionan con compostos carbonílicos para formar aductos que se poden illar hidratados ou deshidratados.

A reacción pode ser expresada de forma xeral como:



Aínda que as iminas derivadas de aminas primarias son moito máis estables que as de tipo $RR'C=NH$ derivadas de amoníaco, son aínda bastante reactivas e poden voltar con facilidade ós produtos de partida por hidrólise e, a miúdo, tenden á polimerización. Nembargantes, se os R son aromáticos as iminas formadas son máis estables que as derivadas de R alifáticos. Neste último caso, por teren unha constante de formación menor que con substituíntes aromáticos, cómpre favorecer a reacción retirando auga do medio de reacción.

Estas reaccións están xeralmente catalizadas por medio lixeiramente ácido, pero se o pH diminúe moito, a velocidade de reacción tamén o fai ó protonarse a base nitroxenada polo ácido, de maneira que nesas condicións a concentración de nucleófilo formado é inversamente proporcional á concentración de ácido. Por esta razón, ás veces estas reaccións realízanse na presenza dun tampón como acetato sódico ou dunha pequena cantidade de ácido *p*-toluensulfónico. Nalgúns casos a

reacción está o suficientemente favorecida como para transcorrer en ausencia de catálise ácida.

O mecanismo da reacción de condensación (Esquema 3.1) consta de cinco etapas,⁵ sendo a eliminación da auga do hemiacetal protonado a etapa limitante da velocidade de reacción.

A velocidade pode expresarse como:

$$v = K [\text{cetona}] [\text{H}^+] [\text{RNH}_2]$$

Nas iminas derivadas de aldehídos, ó dispoñer do hidróxeno imínico, existe un equilibrio isomérico coa forma enamina, pero habitualmente está máis favorecido cara a forma imínica. De xeito xeral, isto pode expresarse:



As bases de Schiff derivadas de compostos carbonílicos aromáticos, poden dar un comportamento marcadamente diferente dependendo da natureza e posición dos substituíntes.

Os aldehídos, as cetonas e as aminas de partida poden conter outros átomos potencialmente doadores sobre eles mesmos ou nos seus substituíntes. Por esta razón, cando condensan para formar as bases de Schiff, soen orixinar ligandos de extraordinaria versatilidade. Estes ligandos resultan moi axeitados para a formación de complexos metálicos, especialmente se os átomos dadores adicionais están o bastante próximos ó grupo imínico, como para formar aneis quelato de 5 ou 6 eslabóns. Por todo o devandito, pódense deseñar e sintetizar bases de Schiff cun número de átomos doadores potencialmente prefixados, a distancias variables e conectados por cadeas de flexibilidade tamén variable podendo, deste xeito, orixinar entornos configuracionais distintos pero moi relacionados.

Tendo en conta a sinxeleza da súa síntese, unida á súa gran versatilidade e ó interese que presentan pola súa participación en compostos de importante actividade biolóxica como as porfirinas, así como a súa participación en forma de intermediarios en moitos procesos biolóxicos nos que están involucrados aminoácidos e cetoácidos, (transaminación, descarboxilación, condensación, β -eliminación, racemización,... etc), os complexos derivados das bases de Schiff poden considerarse un dos tipos de compostos de coordinación máis estudados, especialmente con metais de transición,^{2,3,6,7} pero tamén con lantánidos e actínidos.

Parte experimental

As bases de Schiff en sí mesmas son tamén estudadas en canto a aspectos teóricos e estruturais⁸ polas posibles consecuencias que puideran ter, por exemplo, na fotoquímica e na fotobioloxía.⁹

3.1.2. Método xeral de síntese das bases de Schiff

As bases de Schiff que se estudarán neste traballo, obteranse por condensación dunha molécula de aldehído ou cetona (mono- ou difuncionalizados) cos grupo amino primario procedentes doutras tantas moléculas de amina. Formarase así un enlace imino ($-C=N-$) por cada molécula de amina condensada, producíndose a liberación do número correspondente de moléculas de auga.

A reacción levarase a cabo a temperatura de refluxo, durante unhas 6-8 horas aproximadamente, empregando un Dean-Stark para realizar purgas periódicas do disolvente. O obxecto destas purgas é que a auga, ó formar unha mestura azeotrópica co disolvente que se evapora, é retirada do medio de reacción, o que se traduce nun desprazamento do equilibrio cara á dereita favorecendo, polo tanto, a formación da base de Schiff.

En xeral, unha vez finalizada a reacción, e eliminado o disolvente ata 1/5 do seu volume, enfríase a mestura, da que normalmente precipita directamente a base de Schiff. O precipitado lávase con éter dietílico e sécase durante varias horas a baleiro.

3.2. Complexos metálicos

O método empregado para a obtención dos complexos metálicos foi a síntese electroquímica.¹⁰ A continuación faremos unha breve discusión dos fundamentos da técnica electroquímica.

3.2.1. A síntese electroquímica

A síntese electroquímica (SE) representa un dos métodos máis sinxelos e directos de levar a cabo procesos redox. As aplicacións desta técnica en procesos de síntese son fundamentalmente de dous tipos:

- a) *Electrodos inertes*: Empréganse os electrodos inertes coa única misión de servir de fonte ou sumidoiro de electróns, necesarios para a oxidación ou redución das especies presentes na disolución.
- b) *Electrodos consumibles*: Neste tipo de síntese un dos electrodos, ademais de conducir os electróns, participa na reacción xunto coas especies

presentes na disolución ou xeradas durante o proceso de electrólise. Este proceso implica empregar o metal como punto de partida en forma de electrodo consumible, denominado así por gastarse a medida que ten lugar o proceso.

Esta técnica de síntese presenta, ademais, un grande número de vantaxes fronte ós procesos clásicos. Emprega aparataxe sinxela e parte de reactivos puros. O feito de que se parta do propio metal en lugar de empregar un dos seus sales, evita posibles reaccións competitivas entre o anión do sal e o propio ligando á hora de participar na coordinación ó ión metálico. Por outra banda, permite a transformación selectiva de grupos específicos nun ligando ou nun complexo metálico en condicións suaves de reacción. Aplicando este método, ademais, pódense levar a cabo reaccións que están inhibidas por outras rutas debido a impedimentos cinéticos derivados de altas enerxías de activación. Poderíase dicir que o método electroquímico proporciona unha ruta alternativa para obter compostos que son difíciles de illar empregando métodos tradicionais.

3.2.1.1. Montaxe da síntese electroquímica

A montaxe eléctrica de toda síntese electroquímica implica un circuíto que contén unha fonte de alimentación de voltaxe variable (F), un amperímetro (A), e unha cela electroquímica (C), tal como se esquematiza na Figura 3.1.

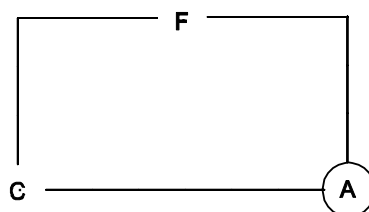


Figura 3.1: Montaxe eléctrica dunha síntese electroquímica.

A cela electroquímica normalmente empregada nas sínteses está formada por un vaso de precipitados de 100 mL (V), un tapón de goma (T) con dous buracos para permitir a entrada e saída do gas inerte (G) e dous pequenos buracos nos que insertamos os electrodos (O), o cátodo de platino (P) e o ánodo metálico (M). Os ánodos metálicos serán empregados como placas de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn ou Pb, suxeitas a un fío de platino.

O esquema dunha cela electroquímica recóllese na Figura 3.2.

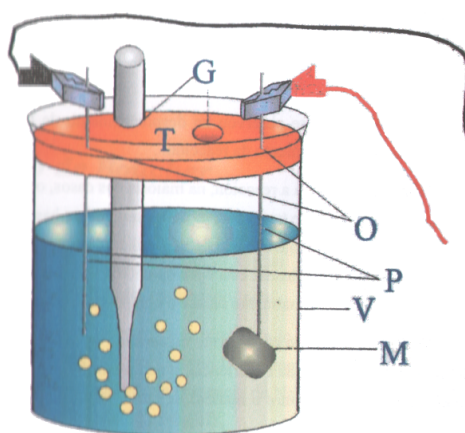


Figura 3.2: Cella electroquímica empregada na síntese dos complexos.

A cela electroquímica contén unha disolución condutora (perclorato de tetraetilamonio en acetonitrilo, etanol ou acetona) na que disolveremos o ligando. O ánodo metálico consumible será o encargado de subministrar os ións metálicos necesarios para a formación dos complexos, unha vez conectada á corrente eléctrica.

Nalgúns casos é necesario facer pasar unha corrente de N_2 , a través da disolución durante o proceso de síntese, co obxecto de eliminar o osíxeno presente no medio e evitar no posible procesos de oxidación non desexados. Na síntese de compostos extremadamente sensibles ó aire en disolución (especialmente os compostos de Mn e Fe), a corrente de N_2 pode non ser suficiente, polo que resulta necesario purgar o osíxeno disolto no disolvente antes de comezar a reacción e, posteriormente, converter a cela electroquímica nun sistema pechado no que se aplica unha presión positiva de gas argon.

3.2.1.2. Método xeral de síntese ¹¹

Ó comezo de cada síntese procedeuse a limpar os electrodos de platino e a placa de metal, empregada como ánodo, cunha disolución diluída de ácido clorhídrico e posteriormente con auga destilada, tendo especial coidado en deixalos completamente secos.

O ligando pésase e disólvese nuns 80 mL de disolvente, acetonitrilo para a maioría das sínteses, quentando case ata ebulición se fose necesario. Cando o ligando non sexa totalmente soluble con quecemento, o proceso levarase a cabo en suspensión.

Seguidamente (e tendo coidado se a disolución ou suspensión estivese quente) engádense aproximadamente 20 mg do electrolito de fondo, perclorato de tetraetilamonio.

O tempo de cada síntese calculouse en función da cantidade de ligando disolto na cela electroquímica, empregando a seguinte ecuación:

$$t = \frac{m \times 96500}{I \times P_m/n}$$

sendo:

m	Peso do ligando, expresado en gramos.
P_m	Peso molecular do ligando, expresado en gramos por mol.
I	Intensidade da corrente eléctrica empregada, expresada en amperios.
n	Nº de electróns que cede o metal.
96500	Culombios por mol de electróns que contén 1 faraday de corrente.

Finalizada a reacción, se obtemos gran cantidade de sólido en suspensión, este fíltrase, lávase con éter etílico e sécase a baleiro. No caso de que ó rematar o tempo de síntese non aparecese sólido, a disolución fíltrase sobre celita e concéntrase a baleiro, forzando a precipitación con éter dietílico se fose necesario. O sólido obtido sécase para proceder á súa caracterización.

Co fin de determinar o mecanismo de reacción, pódese calcular a eficiencia da corrente eléctrica ou rendemento electrónico (**Ef**), para cada unha das sínteses. A eficiencia pode definirse como moles de metal que reaccionan por faraday de carga na cela electroquímica, e pode escribirse como:

$$Ef = \frac{m \times 96500}{I \times P_a \times t}$$

sendo:

m	Cantidade de metal disolto, expresada en gramos.
I	Intensidade da corrente eléctrica empregada, expresada en amperios.
P_a	Peso atómico do metal empregado como ánodo.
t	Tempo que dura o experimento, expresado en segundos.

A partires do valor da eficiencia no proceso podemos coñecer cal é a reacción de oxidación que experimenta o metal:

Parte experimental

a) Se a reacción é do tipo $M \rightarrow M^+ + e^-$, o número de moles de metal que reaccionan é igual ó número de moles de electróns consumidos na síntese, polo que a eficiencia da reacción estará próxima a 1.

b) Se a reacción é do tipo $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$, o número de moles de metal que se oxidan corresponde á metade do número de moles de electróns consumidos na síntese. A eficiencia do proceso estará, polo tanto, próxima a 0.5.

c) Se a reacción é do tipo $M \rightarrow M^{3+} + 3e^-$, o número de moles de metal que se oxidan será un tercio do número de electróns consumidos na síntese, polo que o valor da eficiencia estará próximo a 0.33.

Na discusión de resultados describirase pormenorizadamente as condicións empregadas en cada unha das sínteses realizadas neste traballo.

3.3. Disolventes e reactivos empregados

3.3.1. Disolventes

Acetato de etilo (Panreac). Empregado como disolvente para cromatografías, en probas de solubilidade e nas recrystalizacións.

Acetona (Normasolv). Empregada nas probas de solubilidade, como disolvente para as recrystalizacións e na medida das conductividades molares dalgúns complexos.

Acetonitrilo (Carlo Erba). Empregado na síntese electroquímica dos complexos metálicos, en probas de solubilidade e nas recrystalizacións.

Acetonitrilo (VWR International, grao HPLC). Empregado nas medidas de absorción Uv-Vis e emisión de fluorescencia.

Acetonitrilo deuterado (Apollo Scientific, Ltd.). Empregado como disolvente para o rexistro de experimentos de RMN.

Auga deuterada (Apollo Scientific, Ltd.). Empregada como disolvente para o rexistro de experimentos de RMN.

Cloroformo (Panreac). Empregado na síntese dalgúns ligandos base de Schiff ou precursores, en probas de solubilidade, como disolvente para cromatografías e na recrystalización dos complexos.

Cloroformo deuterado (Apollo Scientific, Ltd.). Empregado como disolvente para o rexistro de experimentos de RMN.

Diclorometano (Carlo Erba). Empregado como disolvente para cromatografías, en recrystalizacións e nas probas de solubilidade.

N, N'-Dimetilformamida (Normasolv). Empregado en probas de solubilidade e para a medida das conductividades dalgúns complexos.

Dimetilsulfóxido (Merck). Empregado en probas de solubilidade e na recrystalización dos compostos.

Dimetilsulfóxido deuterado (Apollo Scientific, Ltd.). Empregado como disolvente para o rexistro de experimentos de RMN.

Etanol 96° e absoluto (Panreac). Empregado como disolvente na síntese dos ligandos bases de Schiff, na recrystalización dos complexos así como en probas de solubilidade.

Parte experimental

Éter etílico (s.d.s.). Empregado en recristalizaciones, probas de solubilidad e para acadar a precipitación de complexos.

n- Hexano (s.d.s.). Empregado en cromatografías, en recristalizaciones, probas de solubilidad e para forzar a precipitación de compostos.

Metanol (Panreac). Empregado en recristalizaciones e nas probas de solubilidad.

3.3.2. Reactivos

Tódolos reactivos empregados nas diferentes reaccións de síntese, son comerciais e non foron purificados para o seu uso.

3.3.2.1. Aminas

o-fenilendiamina (Aldrich). Pureza: 99.5%. P_m: 108.14 g/mol.

Trietilamina (Aldrich). Pureza: >99%; d= 0.726 g/mL. P_m: 101.19 g/mol.

3.3.2.2. Aldehídos e cetonas

2-piridíncarboxaldehído (Aldrich). Pureza: 99%; d= 1.126 g/mL. P_m: 107.11 g/mol.

2,6-diacetilpiridina (Aldrich e Fluka). Pureza: 99%. P_m: 163.18 g/mol.

1,3-diacetilbenceno (Aldrich). Pureza: 97%. P_m: 162.19 g/mol.

Salicilaldehído (Aldrich). Pureza: >99%; d= 1.146 g/mL. P_m: 122.12 g/mol.

2,4-dihidroxibenzaldehído (Aldrich). Pureza: 98%. P_m: 138.12 g/mol.

2,5-dihidroxibenzaldehído (Aldrich). Pureza: 98%. P_m: 138.12 g/mol.

Isoftalaldehído (Aldrich). Pureza: 97%. P_m: 134.13 g/mol.

Tereftalaldehído (Aldrich). Pureza: 99%. P_m: 134.13 g/mol.

3.3.2.3. Tiosemicarbazidas

4-N-etil-3-tiosemicarbazida (Aldrich). Pureza: 97%. P_m: 119.19 g/mol.

3.3.2.4. Metais

Foron empregados como ánodos na síntese electroquímica os seguintes metais:

Manganeso (Stream Chemicals, Inc.). Plaquetas de manganeso.

Ferro (Aldrich). Placa de metal.

Cobalto (Aldrich). Placa de metal.

Níquel (Aldrich). Placa de metal.

Cobre (Aldrich). Placa de metal.

Prata (Aldrich). Placa de metal.

Zinc (Aldrich). Placa de metal.

Cadmio (Aldrich). Placa de metal.

Estañó (Aldrich). Placa de metal.

Chumbo (Aldrich). Placa de metal.

Parte experimental

3.3.2.5. Outros compostos

Cloruro de dansilo (Alfa-Aesar). Pureza: >98%. P_m: 269.75 g/mol.

Perclorato de tetraetilamonio (Fluka). Purísimo. Peso molecular: 229.70 g/mol.

Sulfato sódico anhidro (Panreac). Purísimo. P_m: 142.04 g/mol.

Bromuro potásico (Panreac). Purísimo. P_m: 119.01 g/mol.

Tetratiocianatocobaltato(II) de mercurio(II) (Aldrich). Purísimo. P_m: 491.85 g/mol.

3.4. Técnicas experimentais de estudio

3.4.1. Análise elemental

As análises de carbono, hidróxeno, nitróxeno e xofre realizáronse no Servicio de Análise Elemental da Universidade de Santiago de Compostela, no equipo FISIONS EA 1108.

3.4.2. Determinación dos puntos de fusión

Empregouse o método xeral dos tubos capilares. Introdúcese o composto ben pulverizado nun capilar e quéntase pouco a pouco nun aparato *BUCHI* ata observar a súa fusión.

3.4.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros foron rexistrados no espectrofotómetro BRUKER IFS-66V pertencente ó Servicio de espectroscopia IR-Raman da USC. Todos eles realizáronse en estado sólido, preparando pastillas do composto con KBr, rexistrándose na rexión comprendida entre 4000 e 100 cm⁻¹.

3.4.4. Espectrometría de masas

Os espectros de masas foron realizados no servicio de espectroscopia de masas da USC. A técnica de impacto electrónico (IE) realizouse nun espectrómetro cuadrupolar HP 5988A. A técnica FAB (*Fast Atom Bombardment*) realizouse nun espectrómetro Kratos MS-50 empregando átomos de Xe a 70 keV en alcohol *m*-nitrobencílico como matriz. Os espectros obtidos mediante a técnica ESI (*Electrospray de ionización*) foron rexistrados nos espectrómetros HPSerie 1100-MSD e API4000 Applied Biosystems con analizador de triple cuadrupolo.

3.4.5. Medidas magnéticas

Os momentos magnéticos dos compostos foron determinados a temperatura ambiente empregando unha balanza científica de susceptibilidade magnética Sherwood, utilizando [HgCo(SCN)₄] como patrón de referencia e medindo a susceptibilidade magnética, χ_M . A relación entre a susceptibilidade magnética molar, propiedade macroscópica, e o momento magnético, μ , ven dada pola ecuación:

$$\mu = 2.84 \cdot (\chi_M \cdot T)^{1/2}$$

Parte experimental

sendo χ_M a susceptibilidade magnética molar, T a temperatura en graos kelvin e μ o momento magnético medio en magnetóns de Bohr (MB). A susceptibilidade molar, que medimos na balanza de Faraday, debe ser corrixida tendo en conta as contribucións diamagnéticas dos distintos átomos que forman parte da fórmula química.¹²

O momento magnético aparece como suma de dúas contribucións, unha delas é o momento magnético de espín, μ_s , e a outra o momento magnético orbital, μ_l . Para os elementos da primeira serie de transición a contribución máis importante é o momento magnético de espín, que se pode calcular teoricamente a partires do número de electróns desapareados que presenta o ión metálico:

$$\mu_s = [n(n+2)]^{1/2}$$

sendo n o número de electróns desapareados e μ_s o momento magnético de espín.¹³

3.4.6. Conductividades molares

As medidas de conductividade molar foron feitas en acetona ou en N,N'-dimetilformamida nun conductivímetro Crison micro CM 2200, tomando como referencia os valores propostos por Geary,¹⁴ e traballando en concentracións 10^{-3} M.

3.4.7. Difracción de raios X de monocristal

Os datos de difracción de raios X foron recollidos no difractómetro Bruker Nonius FR591-Kappa CCD 2000 con radiación monocromada Cu-K α ($\lambda = 1.5418$ Å), así como nos difractómetros Smart CCD-1000 e Bruker X8 Kappa CCD-APEX II con radiación monocromada de grafito Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å), todos eles pertencentes ó servizo de difracción de Raios X da USC. As estruturas foron resoltas por métodos directos.¹⁵ Aplicáronse correccións de absorción e de raio incidente (SADABS).¹⁶ Tódolos átomos, excepto os hidróxenos, foron refinados anisotropicamente. Tódolos átomos de hidróxeno inclúense nos modelos, en posicións calculadas xeometricamente.

3.4.8. Resonancia Magnética Nuclear

Os experimentos de ^1H , ^{13}C , DEPT e COSY realizáronse nos espectrómetros Bruker DPX-250 e Varian Mercury 300, pertencentes á USC. As mostras foron disoltas en CDCl_3 , DMSO-d_6 ou CD_3CN empregando TMS como referencia interna.

Os experimentos de RMN multinuclear de ^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn e ^{207}Pb realizáronse no espectrómetro Bruker AMX-500, empregando DMSO- d_6 como disolvente. Os desprazamentos químicos exprésanse relativos á seguintes sustancias de referencia: unha disolución 4 M de AgNO_3 en D_2O (RMN de ^{109}Ag), unha disolución 0.1 M de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (RMN de ^{113}Cd), unha disolución de SnMe_4 (RMN de ^{119}Sn) e a unha disolución de tetrametilplomo empregando unha disolución saturada de PbPh_4 en CDCl_3 (-178 ppm) como referencia externa (RMN de ^{207}Pb).

3.4.9. Espectroscopia de Uv-Vis e emisión de fluorescencia

Os espectros de absorción Uv-Vis rexistráronse en acetonitrilo a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro Hewlett Packard 8452A nun rango de concentracións 1×10^{-5} - 5×10^{-5} M. Os espectros corrixidos de emisión e excitación en estado estacionario medíronse nun espectrofluorímetro Fluoromax-2 usando concentracións 4×10^{-7} M (serie H_2TsEt) e 1×10^{-5} M (serie HPCAET) en acetonitrilo.

3.5. Precursores dos ligandos base de Schiff

Para a obtención dalgúns dos ligandos base de Schiff tiosemicarbazona como dos ligandos derivados de dansilo utilizáronse os seguintes precursores: o aldehído tosilado 2-tosilaminobenzaldehído (ATs), a amina primaria 2-dansilaminoanilina (ADs), e o precursor carbonílico que denominamos DAPDs, sintetizado a partir da 2-dansilaminoanilina e 2,6-diacetilpiridina (Figura 3.3).

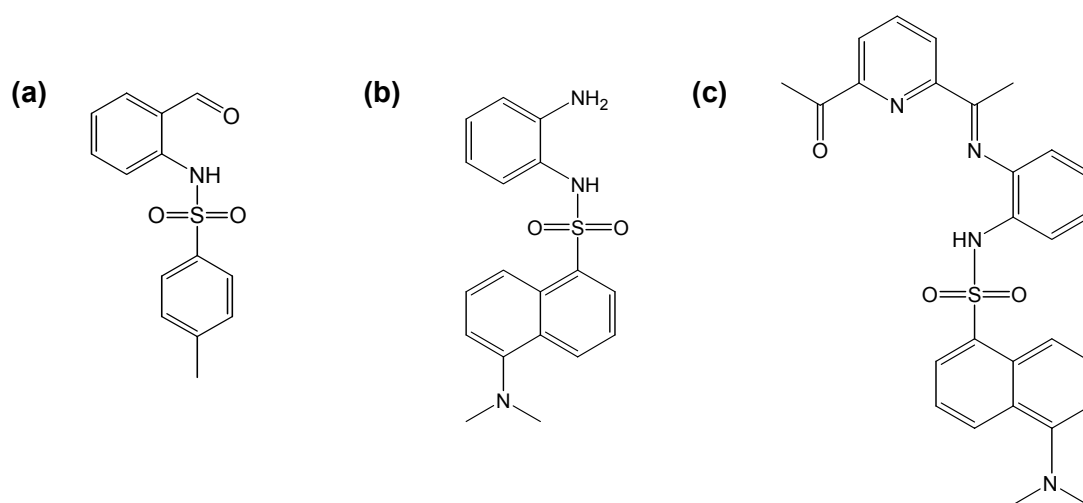


Figura 3.3: Precursores ATs (a), ADs (b) e DAPDs (c).

Estes compostos presentan as seguintes características:

(a) O 2-tosilaminobenzaldehído (ATs, Figura 3.3(a)), dispón dun grupo NH potencialmente desprotonable e foi anteriormente utilizado na síntese de ligandos base de Schiff mediante a condensación con diferentes aminas.¹⁷

(b) A amina *N*-(2-aminofenil)-5-(dimetilamino)-1-naftalensulfonamida, denominada por nós 2-dansilaminoanilina (ADs, Figura 3.3(b)), contén dous grupos amino que poden ser desprotonados, posuindo o grupo amino primario NH₂ maior carácter como base de Lewis. Esta amina monodansilada non se atopa descrita na bibliografía, aínda que foi publicada a síntese dun ligando disulfonamida no que se introduce o grupo dansilo en ámbolos dous grupos amino da *o*-fenilendiamina.¹⁸

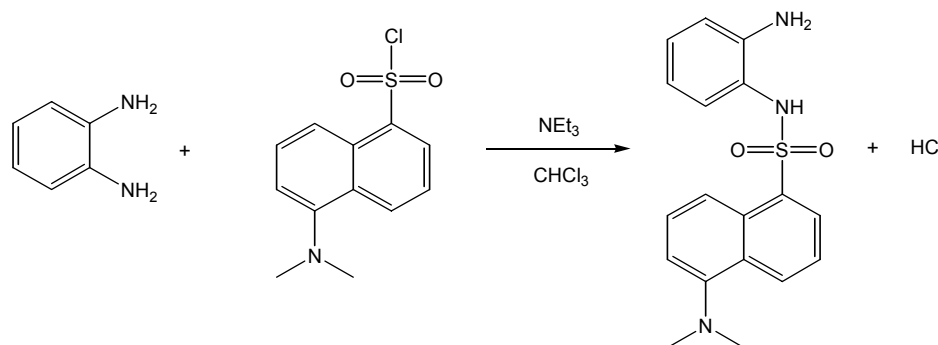
(c) O precursor carbonílico derivado de 2,6-diacetilpiridina, *N*-(2-[(1*E*)-1-(6-acetil-2-piridinil)etiliden]amino]fenil)-5-(dimetilamino)-1-naftalensulfonamida ou 2-acetil-6-[1-[2-(dansilamino)fenilamino]etiliden]piridina (DAPDs, Figura 3.3(c)), posúe un grupo NH potencialmente desprotonable, e ata onde nós sabemos, a súa síntese non foi descrita con anterioridade.

Tendo en conta que a síntese e caracterización do 2-tosilaminobenzaldehído (ATs) foi descrita con anterioridade,¹⁹ centrarémonos na síntese e caracterización da amina ADs e do precursor carbonílico DAPDs.

3.5.1. Síntese e caracterización dos precursores ADs e DAPDs

3.5.1.1. Síntese dos precursores ADs e DAPDs

A amina 2-dansilaminoanilina (ADs) obtívose por reacción de *o*-fenilendiamina con cloruro de dansilo (Esquema 3.2).



Esquema 3.2: Síntese da amina dansilada ADs.

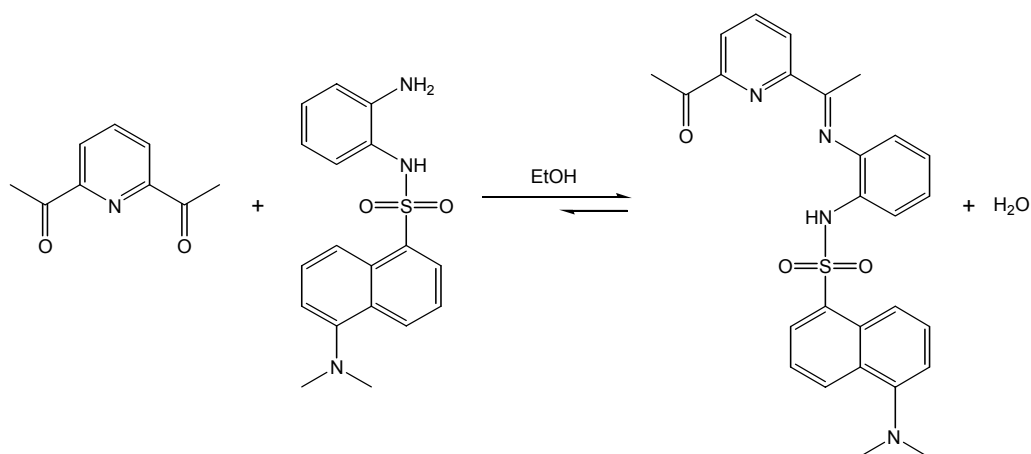
O procedemento experimental seguido para a síntese da amina descríbese deseguido:

A unha disolución de *o*-fenilendiamina (1.2 g, 11.1 mmol) e cloruro de dansilo (3 g, 11.1 mmol) en CHCl₃ (120 ml) engadiuse trietilamina (1.56 ml, 11.1 mmol) e a mestura someteuse a refluxo forte, seguindo o avance da reacción por cromatografía de capa fina. Transcorridas 8 horas de reacción, lavouse a fase orgánica con H₂O (2x100 ml) secándoa finalmente sobre Na₂SO₄ anhidro. A disolución amarela concentrouse ata mínimo volume e a suspensión resultante filtrouse a baleiro. O produto obtido lavouse con éter etílico, obténdose 3.3 g dun sólido amarelo pálido (R= 87%).

O precursor DAPDs preparouse por reacción da amina dansilada ADs con 2,6-diacetilpiridina, segundo se indica no Esquema 3.3. Aínda que a idea inicial era a síntese dun ligando pentadentado [N₅] de dúas ramas mediante a reacción entre un equivalente de 2,6-diacetilpiridina e dous equivalentes da amina ADs, a formación do ligando non foi favorable, obténdose como produto da reacción o composto carbonílico DAPDs. Este produto foi sintetizado posteriormente para o seu uso como

Parte experimental

precursor carbonílico empregando unha relación estequiométrica 1:1 nos reactivos de partida (Esquema 3.3).



Esquema 3.3: Síntese do precursor DAPDs.

O procedemento seguido para a súa obtención descríbese a continuación:

Disolvéronse 0.48 g (2.94 mmol) de 2,6-diacetilpiridina e 1.0 g (2.94 mmol) da amina dansilada ADs en EtOH absoluto (150 mL). A reacción levouse a cabo baixo refluxo forte, facendo purgas periódicas da mestura azeotrópica etanol/auga mediante un colector Dean-Stark. Transcorridas 6 horas a disolución concentrouse ata pequeno volume e deixouse repousar a baixa temperatura, formándose un precipitado de cor amarela intensa. A suspensión filtrouse a baleiro e o produto obtido lavouse con pequenas porcións de etanol e éter etílico, obténdose finalmente 1.25 g do precursor DAPDs (R= 88%).

3.5.1.2. Caracterización dos precursores ADs e DAPDs

3.5.1.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Na Táboa 3.1 indícanse os datos analíticos obtidos para os precursores ADs e DAPDs e na Táboa 3.2 recóllense algunhas das propiedades físicas en estado sólido.

Precursor	% C	% H	% N	% S
ADs	63.4 (63.3)	5.4 (5.6)	12.2 (12.3)	9.1 (9.4)
DAPDs	65.9 (66.6)	5.6 (5.3)	11.4 (11.5)	6.2 (6.5)

% Experimental (% teórico)

Táboa 3.1: Datos analíticos dos precursores ADs e DAPDs.

A concordancia entre as porcentaxes teórica e experimental de carbono, hidróxeno, nitróxeno e xofre confirman que ámbolos dous compostos se illaron cun alto grao de pureza.

En canto ás súas propiedades físicas, trátase de sólidos poorentos que presentan puntos de fusión característicos de compostos orgánicos. A amina dansilada ADs posúe solubilidade elevada a temperatura ambiente na maioría dos disolventes orgánicos mentres que o precursor carbonílico DAPDs é soluble en cloroformo e dimetilsulfóxido pero parcialmente soluble noutros disolventes polares.

Precursor	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor	P _f (°C)	R(%)
ADs	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	341.1	amarela	169-171	87
DAPDs	C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₃ S	486.1	amarela	171-173	88

Táboa 3.2: Algunhas propiedades físicas dos precursores ADs e DAPDs.

3.5.1.2.2. Difracción de raios X de monocristal

A amina precursora ADs recrystalizouse en diclorometano, obténdose cristais axeitados para o seu estudo mediante Difracción de raios X de monocristal. Ademais, obtívose unha nova molécula por condensación accidental de ADs cunha molécula de acetona, tras a recrystalización dun dos ligandos dansilados nese disolvente. Debido ás similitudes que presentan ámbolos dous compostos realizaremos un estudo estrutural conxunto.

As estruturas cristalinas correspondentes a ADs e ADsc amósanse nas Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Os principais datos cristalográficos recóllense na Táboa 3.3. Na Táboa 3.4 inclúense as distancias e ángulos de enlace máis significativos en ámbolos dous compostos.

A amina dansilada ADs presenta na súa cela elemental unha mestura racémica de enantiómeros (R) e (S), mentres que na cela correspondente á amina condensada ADsc soamente se observan moléculas discretas dun dos enantiómeros.

Parte experimental

	ADs	ADsc
<i>Fórmula molecular</i>	C ₃₆ H ₃₈ N ₆ O ₄ S ₂	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ S
<i>Peso molecular</i>	682.84	381.46
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	Monoclínico
<i>a/Å</i>	15.903(3)	9.6345(14)
<i>b/Å</i>	7.7109(15)	23.3529(15)
<i>c/Å</i>	28.345(5)	9.7394(16)
<i>α/°</i>	90.00	90.00
<i>β/°</i>	95.297(3)	116.918(9)
<i>γ/°</i>	90.00	90.00
<i>Volume /Å³</i>	3460.9(11)	1953.9(4)
<i>Temperatura /K</i>	293(2)	293(2)
<i>Grupo espacial</i>	P2(1)/n	P21/c
<i>Z</i>	4	4
<i>μ/mm⁻¹</i>	0.202	1.635
<i>Reflexiões medidas</i>	32523	4338
<i>Reflexiões independentes (R_{int})</i>	7337 (0.0414)	3984 (0.0236)
<i>Dados/Restrições/Parâmetros</i>	7337/0/453	3984/0/244
<i>Índices R1, wR2 [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0529, wR ₂ = 0.1504	R ₁ = 0.0530, wR ₂ = 0.1443
<i>Índices R1, wR2 (tódolos dados)</i>	R ₁ = 0.0888, wR ₂ = 0.1680	R ₁ = 0.0875, wR ₂ = 0.1713
<i>Resíduos/e.Å⁻³</i>	0.359, -0.379	0.248, -0.442

Táboa 3.3: Principais datos cristalográficos das aminas ADs e ADsc.

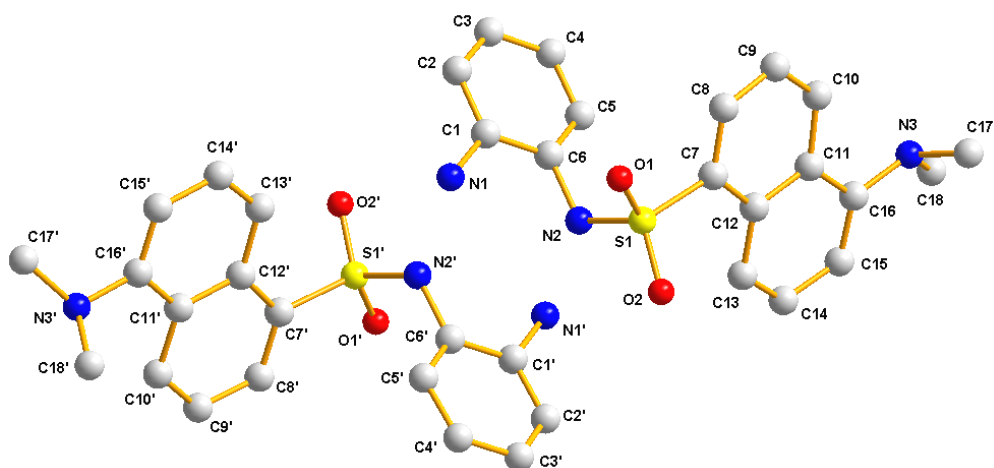


Figura 3.4: Estrutura cristalina da amina ADs.

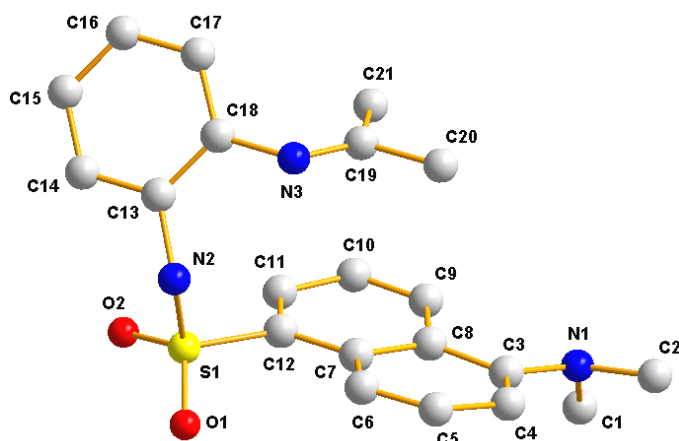


Figura 3.5: Estrutura cristalina da amina condensada ADsc.

As distancias dos enlaces formados polos átomos de nitróxeno e os átomos de carbono aromáticos na amina dansilada ADs (N1-C1/N1'-C1', N2-C6/N2'-C6', N3-C16/N3'-C16') e na amina condensada ADsc (N2-C13 e N1-C3) posúen valores próximos a 1.4 Å, da orde das distancias atopadas habitualmente neste tipo de enlaces.²⁰

ADs		ADsc	
N1-C1/N1'-C1'	1.382(4)/1.392(4)	N3-C19	1.281(4)
N2-C6/N2'-C6'	1.441(3)/1.433(3)	N2-C13	1.426(3)
N3-C16/N3'-C16'	1.417(3)/1.426(3)	N1-C3	1.405(3)
S1-N2/S1'-N2'	1.625(2)/1.622(2)	N3-C18	1.422(3)
S1-C7/S1'-C7'	1.767(2)/1.773(2)	S1-N2	1.617(2)
S1-O1/S1'-O1'	1.426(2)/1.426(2)	S1-C12	1.770(3)
O1-S1-O2/O1'-S1'-O2'	119.2(1)/119.1(1)	S1-O1	1.424(2)
N2-S1-C7/N2'-S1'-C7'	106.4(1)/107.9(1)	S1-O2	1.434(2)
C6-N2-S1/C6'-N2'-S1'	119.7(2)/121.4(2)	O1-S1-O2	118.9(1)
C16-N3-C17/C16'-N3'-C17'	112.7(2)/115.0(2)	C13-N2-S1	122.4(2)
N1-C1-C6/N1'-C1'-C6'	120.5(3)/120.8(3)	C19-N3-C18	120.2(2)
O2-S1-N2/O2'-S1'-N2'	106.9(1)/107.2(1)	C3-N1-C2	116.4(3)
		N2-S1-C12	107.1(1)

Táboa 3.4: Distancias (Å) e ángulos de enlace (°) máis significativos nas aminas ADs e ADsc.

A menor distancia do enlace N3-C19 (1.281(4) Å) na amina condensada con acetona, ADsc, correspóndese co valor esperado para enlaces imínicos conxugados

Parte experimental

(1.279 Å). Os restantes enlaces en ámbalas dúas aminas posúen distancias con valores dentro do habitual.²⁰

Os ángulos O1-S1-O2 en ámbolos dous compostos, en torno a 120°, son superiores ó valor teórico esperado de 109.5° para átomos con hibridación sp^3 . Algo semellante sucede cos ángulos C6-N2-S1/C6'-N2'-S1' da amina ADs e co ángulo C13-N2-S1 da amina ADsc probablemente debido á resonancia do par electrónico dos átomos de nitróxeno co anel aromático contiguo. Esta resonancia afecta en menor medida ós ángulos do grupo dimetilamino de cada molécula, C16-N3-C17/C16'-N3'-C17' e C3-N1-C2, que presentan valores oscilando entre 112° e 116°. Na amina condensada ADsc, o carácter sp^2 do átomo de nitróxeno imínico N3 refléxase no valor do ángulo C19-N3-C18, 120.2(2)°. Os demais ángulos presentes nas dúas aminas posúen valores próximos ós teoricamente esperados.

Ámbalas dúas aminas posúen grupos funcionais que permiten a formación de enlaces de hidróxeno intermoleculares no estado sólido (Figuras 3.6 e 3.7).

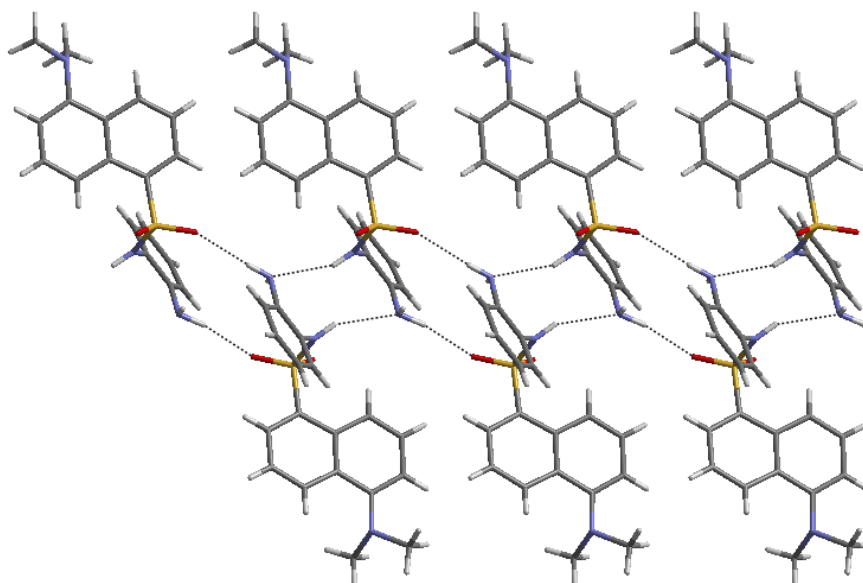


Figura 3.6: Enlaces de hidróxeno intermoleculares na amina dansilada ADs.

Cada enantiómero da amina dansilada ADs establece estas interaccións con dúas moléculas próximas do outro enantiómero (un enantiómero (R) con dous enantiómeros (S) e viceversa), participando nestes enlaces de hidróxeno o grupo NH sulfonamídico, o grupo NH_2 e un átomo de osíxeno sulfonamídico [N2-H2...N1' 2.37 Å; N2'-H2'...N1 2.30 Å; N1-H1A...O1' 2.20(4) Å, x, 1+y, z; N1'-H1'B...O1 2.11(4) Å, x, -1+y, z]. Estas interaccións, xunto coa disposición que adoptan as moléculas para

evitar repulsións entre grupos voluminosos, permiten que os enlaces de hidróxeno se estendan na dirección do eixo *b* da cela cristalina dando lugar a unha disposición en *zig-zag* (Figura 3.6).

Na amina condensada con acetona ADsc obsérvanse interaccións de enlace de hidróxeno intermoleculares entre o grupo NH sulfonamídico dunha molécula e o átomo de nitróxeno imínico N3 doutra molécula veciña [N2-H2...N3, 2.13 Å, 1-x, -y, 1-z], o que da lugar á asociación de dúas unidades de ADsc cos grupos dansilo adoptando orientacións opostas (Figura 3.7).

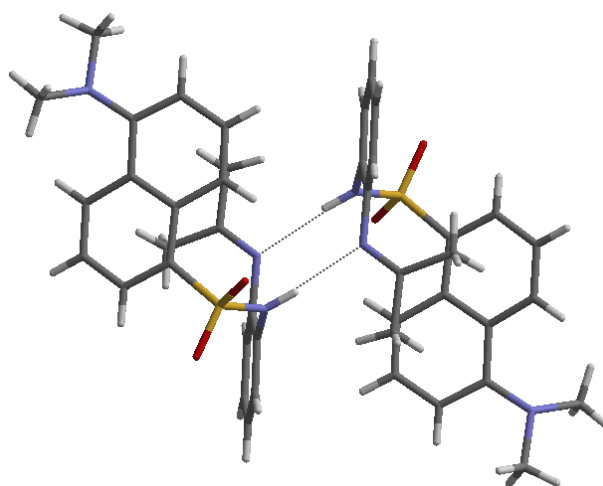


Figura 3.7: Enlaces de hidróxeno intermoleculares na amina ADsc.

3.5.1.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermellos da amina ADs e de DAPDs realizáronse en pastillas de KBr. Na Táboa 3.5 indícanse algunhas das bandas de vibración máis significativas obtidas dos espectros IV dos compostos, realizándose a súa asignación segundo a bibliografía consultada.²¹ A modo de exemplo, na Figura 3.8 amósase o espectro infravermello de DAPDs.

Precursor	NH ₂ /NH	C=O	C=N + C-N	(SO ₂) _{As} /(SO ₂) _s
ADs	3434 m, 3349 m	-	-	1320 f/ 1148 f
DAPDs	-/ 3279 m, 3259 f	1697 f	1639 f, 1576 m	1339 f/ 1165 f

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 3.5: Bandas de vibración (*v*, cm⁻¹) máis significativas nos precursores ADs e DAPDs.

No espectro da amina dansilada ADs obsérvanse dúas bandas a 3434 cm^{-1} e 3349 cm^{-1} asignables ós modos de vibración $\nu(\text{NH}_2)$ e $\nu(\text{NH})$ respectivamente, confirmándose que o grupo dansilo condensou soamente por un dos grupos amino da α -fenilendiamina.

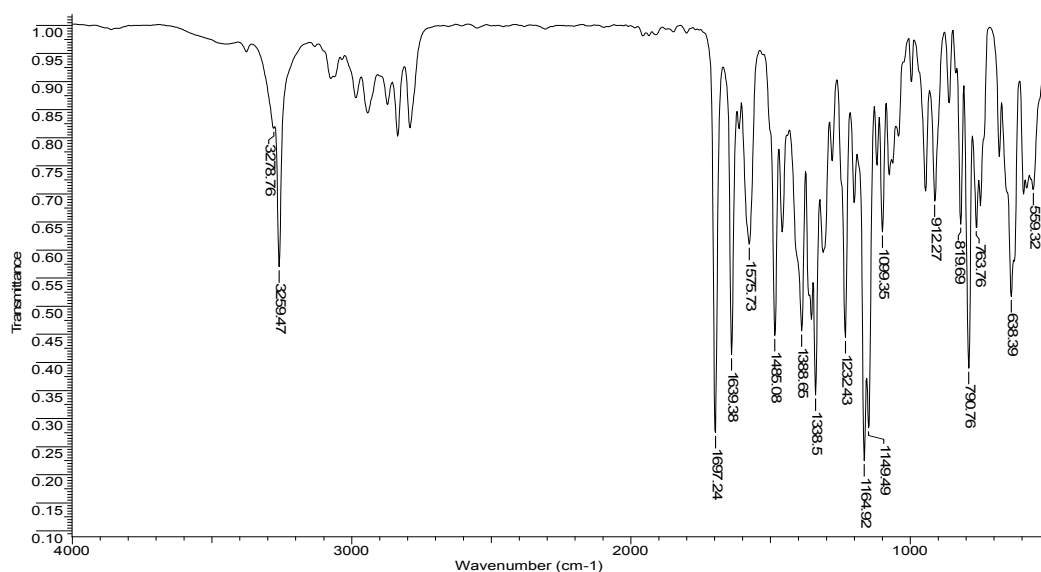


Figura 3.8: Espectro IV do precursor carbonílico DAPDs.

O composto carbonílico DAPDs presenta no seu espectro dúas bandas solapadas entre 3250 e 3280 cm^{-1} correspondentes ó grupo NH. Adicionalmente, obsérvase unha banda moi intensa característica do grupo carbonilo a 1697 cm^{-1} , así como outras bandas asignables ós modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{N}+\text{C}-\text{N})$ a 1639 e 1576 cm^{-1} . Isto confirma que a condensación da amina dansilada realizouse soamente por un dos grupos carbonilo.

Nos espectros de ámbolos dous precursores tamén destaca a presenza de bandas intensas correspondentes ós modos de vibración asimétrico e simétrico do grupo sulfonilo, en torno a 1300 e 1150 cm^{-1} , respectivamente.

3.5.1.2.4. Espectrometría de masas

Os precursores foron caracterizados mediante espectrometría de masas utilizando a técnica IE no caso da amina dansilada ADs, mentres que a técnica FAB foi empregada para o precursor carbonílico DAPDs. A aparición do sinal correspondente ó ión molecular en cada caso confirmou a obtención de ámbolos dous compostos (Táboa 3.6). A modo de exemplo na Figura 3.9 amósase o espectro FAB de DAPDs.

Precursor	Técnica	P _m (g/mol)	m/z (M ⁺ , %)
ADs	IE	341.1	341.2 ([M] ⁺ , 51)
DAPDs	FAB	486.1	487.2 ([M+H] ⁺ , 62)

Táboa 3.6: Sinais observados nos espectros de masas dos precursores ADs e DAPDs.

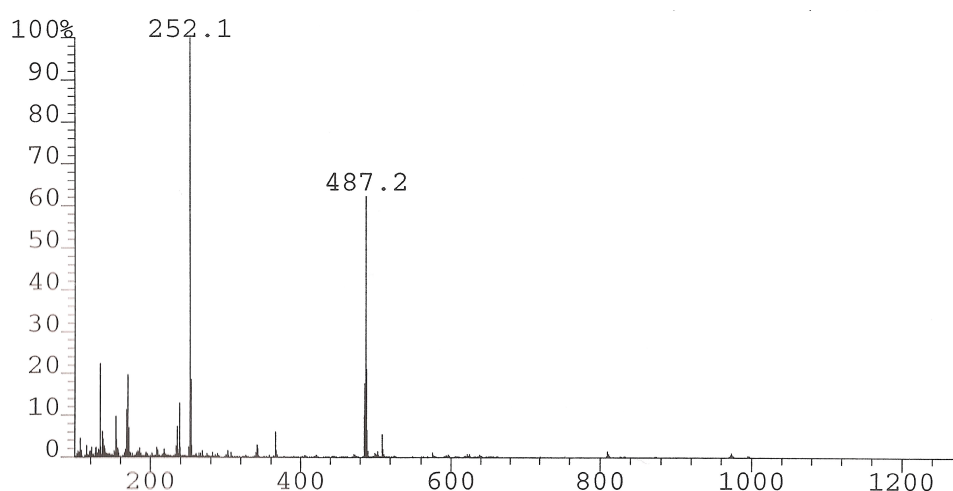


Figura 3.9: Espectro de masas FAB do precursor DAPDs.

3.5.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C/DEPT

A obtención da amina dansilada ADs e do precursor DAPDs confirmouse mediante espectroscopia de RMN de ¹H utilizando CDCl₃ como disolvente. O precursor DAPDs foi caracterizado adicionalmente mediante RMN de ¹³C/DEPT para corroborar a presenza do grupo carbonilo no composto. A asignación dos sinais realizouse dacordo coa bibliografía²² e mediante o rexistro de experimentos bidimensionais COSY. Para a identificación correcta dos grupos NH/ NH₂ engadiuse auga deuterada á disolución en cloroformo deuterado.

Os espectros de RMN de ¹H de ámbolos dous compostos amósanse nas Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente, mentres que na Figura 3.12 amósase o espectro de RMN de ¹³C de DAPDs.

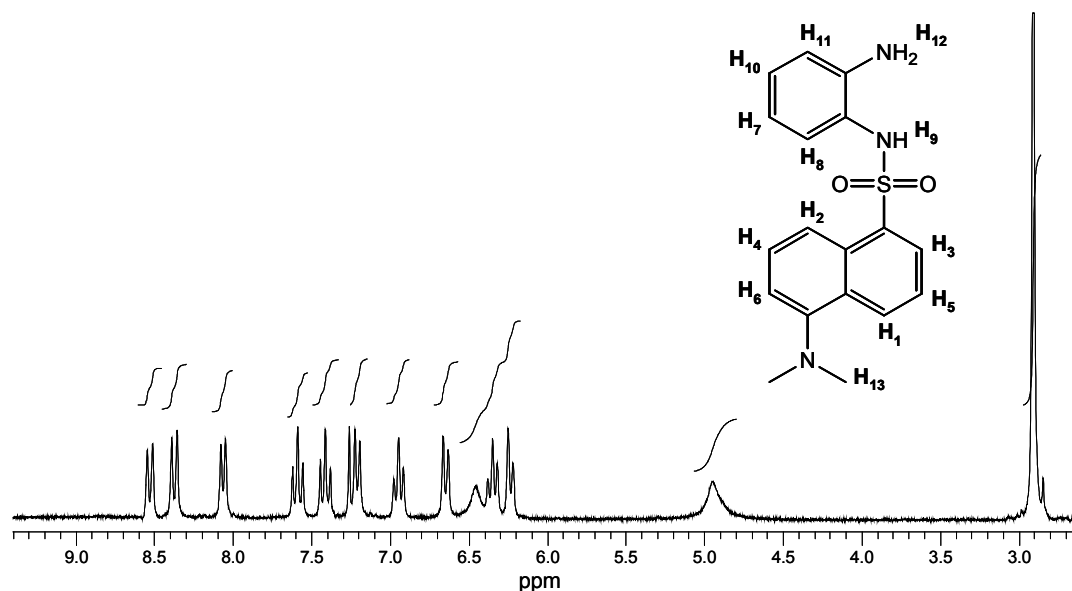


Figura 3.10: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) da amina dansilada ADs.

RMN-¹H (250 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.53 (d, H₁, 1H, J = 8.5 Hz), 8.37 (d, H₂, 1H, J = 8.6 Hz), 8.06 (d, H₃, 1H, J = 7.2 Hz), 7.59 (t, H₄, 1H, J = 8.1 Hz), 7.41 (t, H₅, 1H, J = 7.9 Hz), 7.21 (d, H₆, 1H, J = 7.5 Hz), 6.95 (t, H₇, 1H, J = 7.6 Hz), 6.65 (d, H₈, 1H, J = 8.0 Hz), 6.46 (s, H₉, 1H), 6.35 (t, H₁₀, 1H, J = 7.5 Hz), 6.23 (d, H₁₁, 1H, J = 7.6 Hz), 4.95 (s, H₁₂, 2H), 2.91 (s, H₁₃, 6H).

Os espectros de RMN de ¹H dos compostos ADs e DAPDs presentan sinais no intervalo 8.6-7.0 ppm correspondentes ós protóns aromáticos do grupo dansilo. Os restantes protóns aromáticos dan lugar a sinais en xeral máis apantallados, observándose a maioría deles entre 7.0 e 6.0 ppm. Ademais no espectro da amina dansilada obsérvanse dous sinais anchos a 6.46 ppm (H₉) e a 4.95 ppm (H₁₂) asignables ós grupos amino NH e NH₂, respectivamente.

Os sinais correspondentes ós protóns do grupo dimetilamino do dansilo aparecen a campo alto como singletes a 2.9 e 2.8 ppm, respectivamente. No caso do precursor DAPDs a asimetría do composto refléxase nos dous sinais singlete próximos a 2.8 ppm (H₁₆) e 1.7 ppm (H₁₇) asignables ós grupos metilo procedentes da diacetilpiridina.

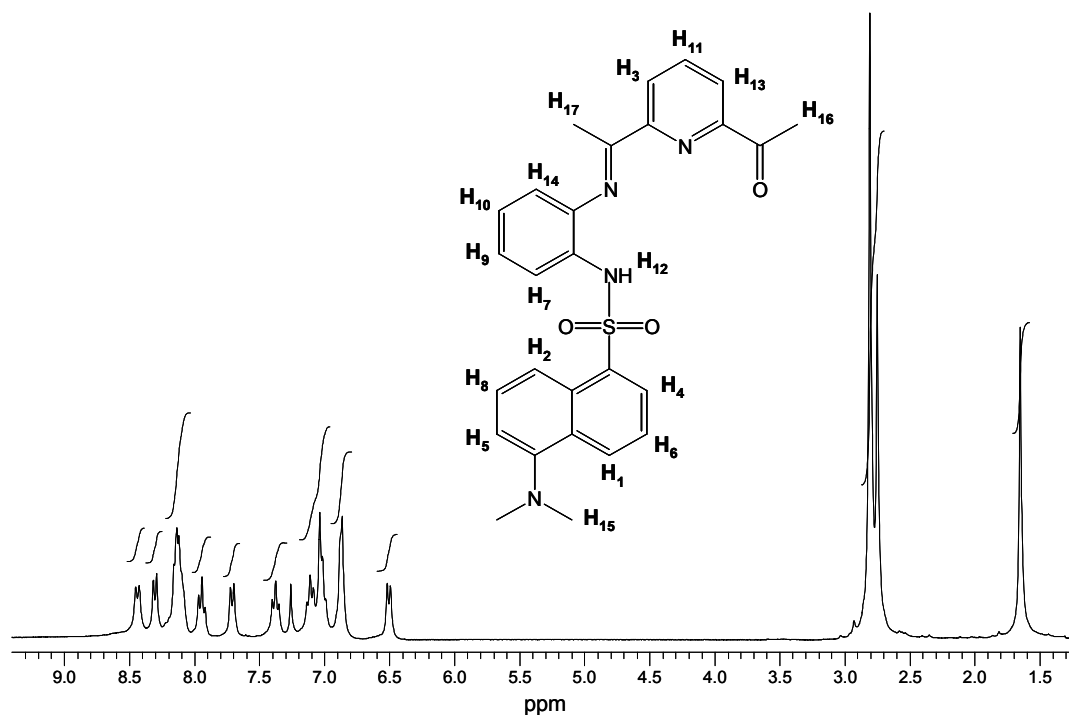


Figura 3.11: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) do precursor carbonílico DAPDs.

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.44 (d, H_1 , 1H J = 8.1 Hz), 8.30 (d, H_2 , 1H, J = 7.7 Hz), 8.20-8.04 (m, H_3 + H_4 + H_5 , 3H), 7.94 (t, H_6 , 1H, J = 7.7 Hz), 7.71 (d, H_7 , 1H, J = 7.9 Hz), 7.38 (t, H_8 , 1H, J = 7.7 Hz), 7.11 (t, H_9 , 1H, J = 7.5 Hz), 7.07-6.95 (m, H_{10} + H_{11} , 2H), 6.93-6.80 (m, H_{12} + H_{13} , 2H), 6.51 (d, H_{14} , 1H, J = 7.4 Hz), 2.81 (s, H_{15} , 6H), 2.75 (s, H_{16} , 3H), 1.65 (s, H_{17} , 3H).

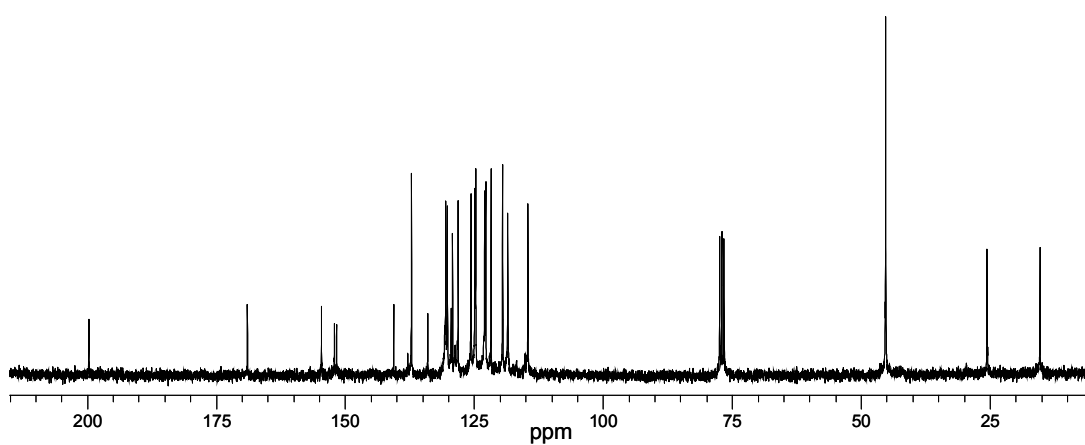


Figura 3.12: Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) do precursor carbonílico DAPDs.

Parte experimental

RMN-¹³C (75 MHz, *CDCl*₃, ppm): δ 199.69 (C=O), 168.96 (C=N), 154.59 (C_{ar}), 152.10 (C_{ar}), 151.67 (C_{ar}), 140.60 (C_{ar}), 137.15 (CH_{ar}), 133.98 (C_{ar}), 130.52 (CH_{ar}), 130.17 (C_{ar}), 130.15 (CH_{ar}), 129.46 (C_{ar}), 129.19 (C_{ar}), 128.09 (CH_{ar}), 125.60 (CH_{ar}), 124.84 (CH_{ar}), 124.71 (CH_{ar}), 122.96 (CH_{ar}), 122.75 (CH_{ar}), 121.72 (CH_{ar}), 119.49 (CH_{ar}), 118.48 (CH_{ar}), 114.57 (CH_{ar}), 45.24 (CH₃), 25.59 (CH₃), 15.32 (CH₃).

A presenza dos sinais en torno a 200 ppm e 169 ppm no espectro de RMN de ¹³C do composto DAPDs da conta da presenza na molécula dun grupo carbonilo e dun enlace imino, confirmándose así que a amina dansilada só condensou cun dos grupos carbonilo. Os sinais dos carbonos aromáticos aparecen a campo baixo no intervalo 155-110 ppm, mentres que a campo alto podemos observar os tres sinais correspondentes ós carbonos alifáticos non equivalentes entre sí.

3.6. Bibliografía

- ¹ H. Schiff, *Ann. Phys.*, **1896**, *150*, 193.
- ² D. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1940**, *53*, 93.
- ³ a) B. O. West; *Rev. Pure Appl. Chem.*, **1960**, *10*, 207; b) R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, **1966**, *7*, 83; c) L. F. Lindoy, *Quart. Rev.*, **1971**, *25*, 379.
- ⁴ F. P. Dwyer, D. P. Mellor, *Chelating agents and metal chelates*, Academic Press, Londres, **1964**.
- ⁵ A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, Maxwell-McMillan I. E., **1989**.
- ⁶ D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.*, **1988**, *17*, 69.
- ⁷ a) M. R. Bermejo, A. Sousa, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, M. Fondo, *Polyhedron*, **1998**, *18*, 511; b) M. A. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 31; c) O. L. Hoyos, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3122; d) M. Maneiro, M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, A. Sousa-Pedrares, C. A. McAuliffe, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 47; e) R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3193; f) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182; g) R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.
- ⁸ P. Cerrada, M. Marcos, J. L. Serrano, C. Jaime, *J. Molec. Struct.*, **1989**, *193*, 147.
- ⁹ V. Bonacic-Kontacky, K. Schöffel, J. Michl, *Theor. Chim. Acta*, **1987**, *72*, 459.
- ¹⁰ J. J. Habeeb, D. G. Tuck, F. H. Walters, *J. Coord. Chem.*, **1978**, *8*, 27.
- ¹¹ a) L. Luaces, M. R. Bermejo, J. A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3717; b) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Fondo, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, O. L. Hoyos, M. Watkinson, *New. J. Chem.*, **2000**, *24*, 235; c) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1863; d) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, R. Pedrido, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 465; e) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572.
- ¹² R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, **1986**.

- ¹³ a) O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) Y. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, *Modern Magnetochemistry*, Nauka, St. Petesburg, **1994**, 272.
- ¹⁴ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.
- ¹⁵ G. M. Sheldrick, SHELX-97 (SHELXS 97, SHELXL 97), *Programs for Crystal Structure Analyses*, University of Gottingen, Germany, **1998**.
- ¹⁶ G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- ¹⁷ a) J. A. García-Vázquez, J. Romero, M. L. Durán, A. Sousa, A. D. Garnovskii, A. S. Burlov, D. A. Garnovskii, *Polyhedron*, **1998**, 17, 1547; b) A. D. Garnovskii, A. S. Burlov, D. A. Garnovskii, I. S. Vasilchenko, A. S. Antsichkina, G. G. Sadikov, A. Sousa, J. A. García-Vázquez, J. Romero, M. L. Durán, A. Sousa-Pedrares, C. Gómez, *Polyhedron*, **1999**, 18, 863; c) M. R. Bermejo, M. Vázquez, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. Fondo, C. Lodeiro, *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 1365; d) M. E. Bluhm, M. Ciesielski, H. Görls, O. Walter, M. Döring, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8878; e) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Licchelli, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, C. Sangregorio, L. Sorace, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3479; f) J. Li, D. Tian, H. Song, C. Wang, X. Zhu, C. Cui, J-P. Cheng, *Organometallics*, **2008**, 27, 1605 e referencias citadas.
- ¹⁸ K. Kavallieratos, J. M. Rosenberg, W.-Z. Chen, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6514.
- ¹⁹ a) N. I. Chernova, Y. S. Ryabokobylko, V. G. Brudz, B. M. Bolotin, *Zh. Org. Khim.*, **1971**, 7, 1680; b) J. Mahía, M. Maestro, M. Vázquez, M. R. Bermejo, A. M. González, M. Maneiro, *Acta Cryst. Sect. A*, **1999**, C55, 2158.
- ²⁰ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
- ²¹ a) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**; b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- ²² E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2ª Ed., Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, **1998**.

Capítulo 4

Complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona

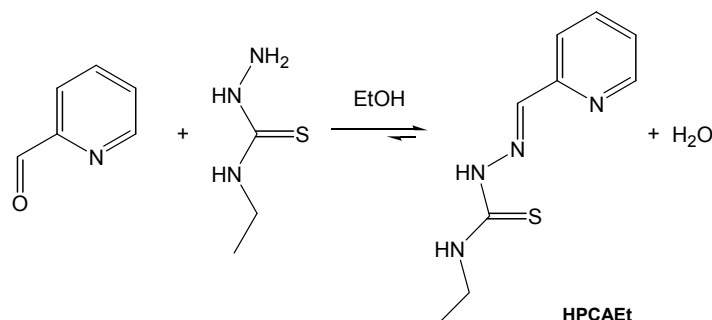
CAPÍTULO 4

Complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona

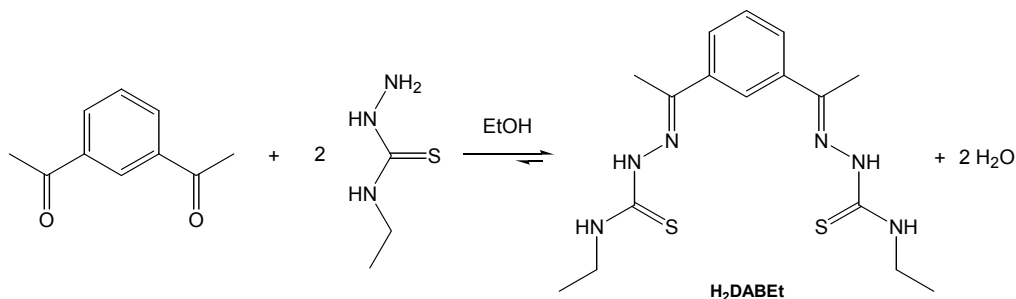
4.1. Síntese e caracterización dos ligandos tiosemicarbazona

4.1.1. Síntese dos ligandos derivados de 4-N-Etil-3-tiosemicarbazona

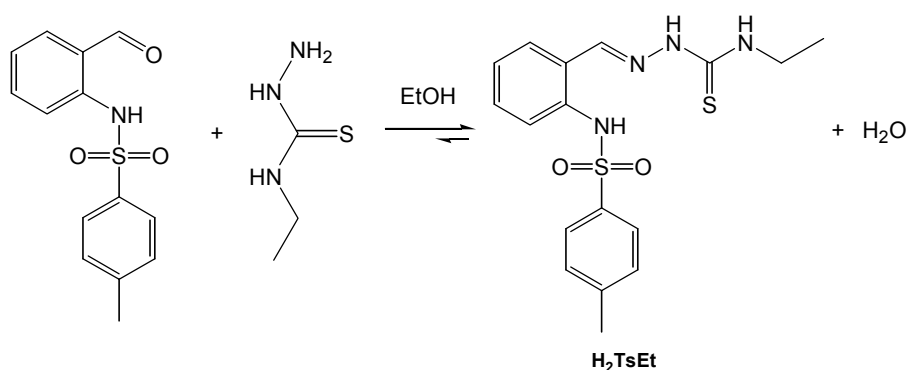
Estes ligandos bases de Schiff obtivéronse mediante a reacción da 4-N-Etil-3-tiosemicarbazida co precursor carbonílico correspondente. Como resultado da condensación fórmanse os novos enlaces imino ($-C=N-$) liberándose unha molécula de auga por cada enlace formado. Nos Esquemas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 amósanse as sínteses dos catro ligandos: HPCAet, H₂DABEt, H₂TsEt e H₂DAPDsEt. En tódolos casos utilizouse etanol absoluto como disolvente.



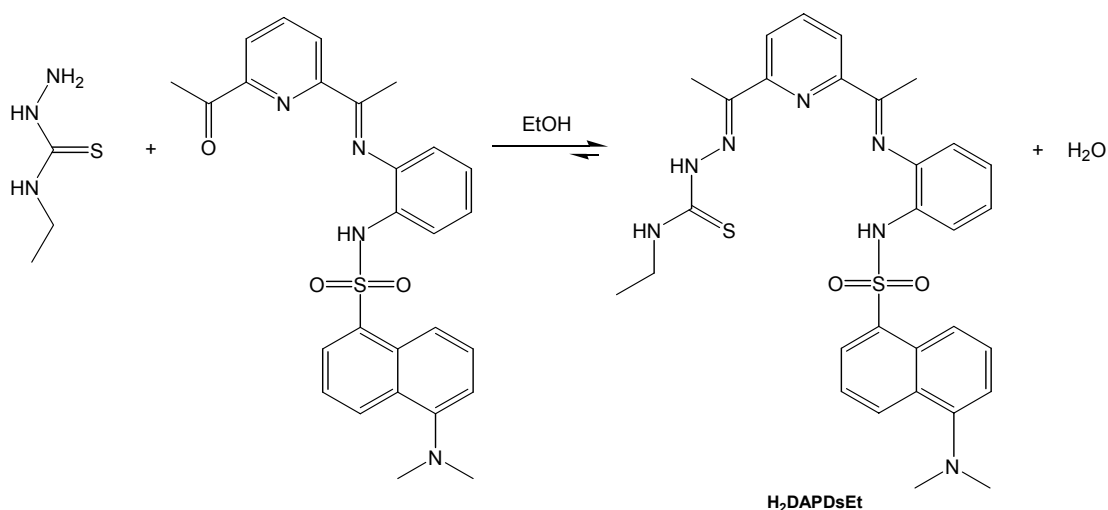
Esquema 4.1: Síntese do ligando HPCAet.



Esquema 4.2: Síntese do ligando H₂DABEt.



Esquema 4.3: Síntese do ligando H₂TsEt.



Esquema 4.4: Síntese do ligando H₂DAPDsEt.

O método de síntese é xeral, tal como aparece reflexado na bibliografía,¹ polo que a continuación se describe, a modo de exemplo, a síntese dun destes ligandos.

Síntese de H₂TsEt

Nun matraz de fondo redondo disolvéronse 0.43 g (3.64 mmol) de 4-N-Etil-3-tiosemicarbazida e 1 g (3.64 mmol) de 2-tosilaminobenzaldehído en 150 mL de etanol absoluto, sometendo a disolución a refluxo forte con axitación. A mestura azeotrópica etanol/auga purgouse periodicamente coa axuda dun colector Dean-Stark. O avance da reacción seguiu-se mediante cromatografía de capa fina utilizando como eluínte AcOEt/hexano 2:1. Ó cabo de 5 horas o disolvente eliminouse ata volume reducido, deixando repousar a disolución concentrada a baixa temperatura durante 24 horas. O

precipitado branco formado filtrouse, lavouse con éter etílico e deixouse secar ó aire e a baleiro. Peso obtido 1.1 g (R= 81%).

As condicións nas que se realizaron as sínteses dos ligandos tiosemicarbazona recóllense na Táboa 4.1:

Ligando	Tiosemicarbazida (g)	Precursor carbonílico (g)	t (h)	R (%)
HPCAEt	0.57	0.52 (0.46 mL)	5	87
H ₂ DABEt	0.98	0.69	8	62
H ₂ TsEt	0.43	1.00	5	81
H ₂ DAPDsEt	0.30	1.24	7	56

Táboa 4.1: Condicións experimentais da síntese dos ligandos tiosemicarbazona.

4.1.2. Caracterización dos ligandos

Unha vez illados os catro ligandos, procedeuse á caracterización dos mesmos utilizando as técnicas máis habituais tanto en estado sólido como en disolución. Deseguido indícanse as propiedades físicas máis significativas así como os resultados obtidos segundo as diferentes técnicas utilizadas.

Ademais, no caso particular do ligando H₂TsEt obtivéronse cristais dun novo ligando disulfuro derivado. Este novo ligando, que denominamos H₂TsEt_{s-s}, foi completamente caracterizado incluíndo o seu estudo mediante difracción de raios X de monocristal. É por iso que no presente capítulo tamén aparecen recollidos os datos da súa caracterización, facéndose un estudo comparativo co ligando de partida H₂TsEt cando sexa necesario.

4.1.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Os datos analíticos obtidos para os ligandos tiosemicarbazona recóllense na Táboa 4.2. Na Táboa 4.3 recóllense algunhas das propiedades físicas das novas bases de Schiff no estado sólido.

A concordancia entre as porcentaxes teóricas e experimentais de carbono, hidróxeno, nitróxeno e xofre pon de manifesto que os ligandos se obtiveron cun alto grao de pureza, resultado que se confirmará coas restantes técnicas de caracterización.

Ligando	% C	% H	% N	% S
HPCAEt	52.1 (51.9)	5.7 (5.8)	27.0 (26.9)	14.6 (15.4)
H ₂ DABEt	52.9 (52.7)	6.7 (6.6)	22.8 (23.1)	17.8 (17.6)
H ₂ TsEt	54.1 (54.2)	5.5 (5.3)	15.1 (14.9)	16.9 (17.0)
H ₂ TsEt _{s-s}	54.2 (54.3)	5.4 (5.1)	15.0 (14.9)	17.0 (17.1)
H ₂ DAPDsEt	60.7 (61.3)	5.7 (5.6)	16.5 (16.7)	10.6 (10.9)

% Experimental (% teórico)

Táboa 4.2: Datos analíticos dos ligandos derivados de tiosemicarbazona.

Tódolos ligandos son sólidos poorentos, estables fronte á luz e ó aire a temperatura ambiente. Presentan cores ben diferenciadas: HPCAEt posúe unha cor amarela pálida mentres que H₂DABEt e H₂TsEt son sólidos brancos. O ligando H₂TsEt_{s-s} é un sólido de cor amarela pálida que en disolución da lugar ó cheiro característico dos compostos disulfuro. O ligando H₂DAPDsEt é de cor amarela intensa, feito frecuente nos compostos que presentan o grupo dansilo no seu esqueleto.

Os puntos de fusión posúen valores habituais para este tipo de compostos orgánicos, presentando o ligando disulfuro H₂TsEt_{s-s} un punto de fusión menor que o ligando de partida H₂TsEt.

Ligando	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor	P _f (°C)
HPCAEt	C ₉ H ₁₂ N ₄ S	208.1	amarela	212-214
H ₂ DABEt	C ₁₆ H ₂₄ N ₆ S ₂	364.1	branca	203-205
H ₂ TsEt	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂	376.1	branca	206-208
H ₂ TsEt _{s-s}	C ₃₄ H ₃₈ N ₈ O ₄ S ₄	750.9	amarela	183-185
H ₂ DAPDsEt	C ₃₀ H ₃₃ N ₇ O ₂ S ₂	587.1	amarela	189-191

Táboa 4.3: Algunhas propiedades físicas dos ligandos tiosemicarbazona.

En canto ás súas propiedades en disolución, en xeral estes ligandos presentan elevada solubilidade a temperatura ambiente en dimetilsulfóxido. Sen embargo, en disolventes de menor polaridade como acetonitrilo, acetona, cloroformo, diclorometano ou alcois son parcialmente solubles, sendo necesario un lixeiro quecemento para lograr unha solubilidade completa. Por outro lado, a presenza nestes compostos do grupo tioamido da lugar a que os ligandos sexan insolubles en disolventes orgánicos apolares, tales como hexano, tetracoloruro de carbono, ... etc. Con respecto ó ligando H₂TsEt_{s-s}, este presenta unha mellor solubilidade que o seu

precursor posto que é soluble en acetonitrilo, acetona, alcois, dimetilsulfóxido, diclorometano e cloroformo, sendo só parcialmente soluble en éter etílico e hexano.

4.1.2.2. Difracción de raios X de monocristal

A obtención de monocristais dos ligandos HPCAet, H₂DABEt, H₂TsEt e H₂TsEt-s permitiunos determinar as súas estruturas no estado sólido.

4.1.2.2.1. Ligando HPCAet

A recristalización do ligando HPCAet en etanol deu lugar a cristais aptos para o seu estudo mediante difracción de raios X de monocristal. Os datos cristalográficos máis significativos recóllense na Táboa 4.4. Na Táboa 4.5 amósanse as principais distancias e ángulos de enlace.

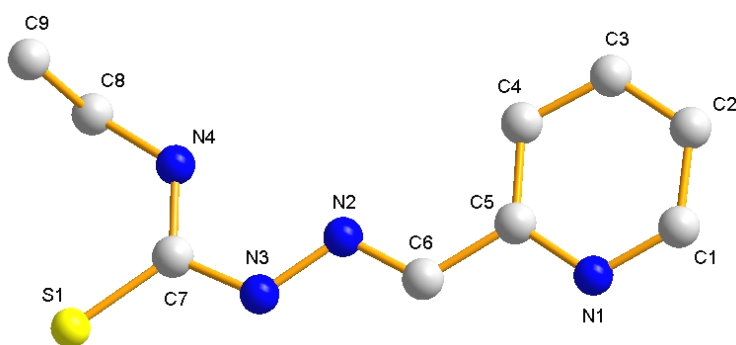


Figura 4.1: Estrutura cristalina do ligando HPCAet.

HPCAet			
<i>Fórmula molecular</i>	C ₉ H ₁₂ N ₄ S	<i>Grupo espacial</i>	I 41/a
<i>Peso molecular</i>	208.29	<i>Z</i>	16
<i>Sistema cristalino</i>	Tetragonal	<i>μ/mm⁻¹</i>	2.407
<i>a/Å</i>	13.8982(6)	<i>Reflexións medidas</i>	13800
<i>b/Å</i>	13.8982(6)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	1912 (0.000)
<i>c/Å</i>	22.2966(11)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	1912/0/127
<i>α/°</i>	90.00 (0)	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0399
<i>β/°</i>	90.00 (0)		wR ₂ = 0.1209
<i>γ/°</i>	90.00 (0)	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	R ₁ = 0.0470
<i>Volume /Å³</i>	4306.8(3)		wR ₂ = 0.1368
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.122, -0.201

Táboa 4.4: Principais datos cristalográficos do ligando HPCAet.

A estrutura cristalina deste ligando está constituída por moléculas discretas que amosan unha disposición *E* en torno ó enlace imínico (Figura 4.1). A distancia de enlace N2-C6 no ligando HPCAet (1.272(2) Å) concorda co valor habitual atopado para enlaces imínicos conxugados (1.279 Å).² A resonancia deste enlace co anel aromático e co nitróxeno veciño da lugar a un certo carácter dobre nos enlaces C5-C6 (1.459(3) Å) e N2-N3 (1.368(2) Å), máis pequenos que os atopados para enlaces sinxelos C-C (1.530 Å) e N-N (1.420 Å). As distancias de enlace N1-C1 e N1-C5 do anel piridínico (1.338(3) Å e 1.342(2) Å respectivamente) e S1-C7 (1.681(19) Å) na rama tiosemicarbazona son da orde do valor esperado.²

HPCAet			
S1-C7	1.6814(19)	N2-N3	1.368(2)
N4-C7	1.325(2)	N3-C7	1.357(2)
N4-C8	1.450(3)	N1-C1	1.338(3)
N2-C6	1.272(2)	N1-C5	1.342(2)
C5-C6	1.459(3)		
C7-N4-C8	124.69(17)	N1-C5-C6	115.01(16)
C6-N2-N3	116.70(15)	C4-C5-C6	122.68(17)
N2-N3-C7	120.24(15)	N2-C6-C5	120.89(16)
C1-N1-C5	117.45(17)	C5-C4-C3	118.70(19)
N4-C7-N3	116.49(16)	N1-C1-C2	123.4(2)
N4-C7-S1	124.44(14)	C4-C3-C2	119.55(19)
N3-C7-S1	119.08(13)	N4-C8-C9	113.4(2)
N1-C5-C4	122.29(17)	C1-C2-C3	118.56(19)

Táboa 4.5: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) do ligando HPCAet.

No ligando os valores dos ángulos de enlace C1-N1-C5, C6-N2-N3, N3-C7-S1 e N4-C7-N3 son lixeiramente máis pequenos que os ángulos teóricos correspondentes a átomos con hibridación sp^2 , mentres que o ángulo N2-C5-C6 posúe un valor máis próximo de 120.89° dacordo con esta hibridación.³ A deslocalización de carga ó longo do sistema fai que os ángulos N2-N3-C7 e C7-N4-C8 teñan valores próximos a 120° e que a disposición da molécula sexa practicamente planar.

Como é habitual nos ligandos tiosemicarbazona a súa disposición no estado sólido está fundamentalmente condicionada polo establecemento de enlaces de hidróxeno tanto intra- como intermoleculares. Así, podemos observar que os enlaces de hidróxeno intramoleculares se forman entre o grupo NH tioamídico e o nitróxeno imínico [N4-H4...N2 2.25 Å], o que da lugar a un anel de cinco membros (H4-N4-C7-N3-N2) que contribúe á planaridade e á estabilidade do sistema (Figura 4.2). Ademais cada molécula de ligando establece enlaces de hidróxeno intermoleculares entre o grupo NH tioamídico e o átomo de xofre dunha molécula veciña [N4-H4...S1 2.74 Å;

(3/4)-y, (1/4)+x, (1/4)+z], ademais de entre o grupo NH hidracídico e o nitróxeno piridínico [N3-H3...N1 2.18 Å; 3/4-y, -1/4+x, 3/4-z] doutra molécula veciña diferente.

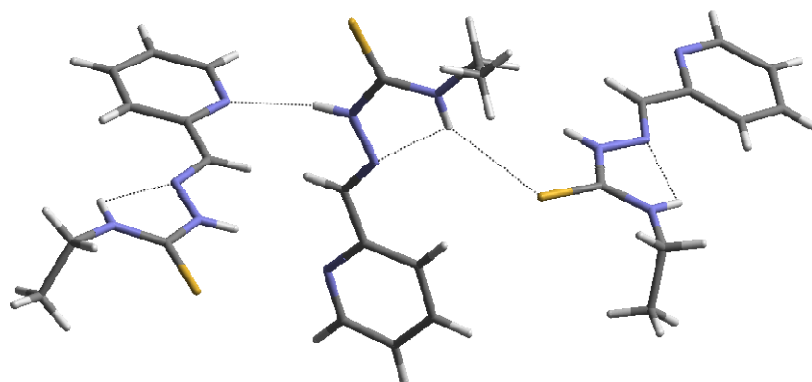


Figura 4.2: Interaccións de enlace de hidróxeno intra- e intermoleculares no ligando HPCAet.

Para que o ligando HPCAet se coordine a un ión metálico na súa forma desprotonada a través do sistema dador [N₂S], o enlace imínico deberá experimentar un cambio conformacional de xeito que o nitróxeno imínico quede orientado cunha disposición *cis* respecto do átomo de xofre.

4.1.2.2.2. Ligando H₂DABEt

O ligando H₂DABEt recristalizouse en acetonitrilo, o que permitiu obter monocristais axeitados para o seu estudo mediante difracción de raios X. Na Figura 4.3 móstrase a súa estrutura cristalina, mentres que na Táboa 4.6 se amosan os principais datos cristalográficos. As distancias e os ángulos de enlace máis significativos aparecen recollidos na Táboa 4.7.

O cristal de H₂DABEt está constituído por moléculas discretas nas que as ramas tiosemicarbazona adoptan unha conformación *E* con respecto ós dous enlaces imino, colocándose ademais cada rama nunha disposición *anti* con respecto á outra.

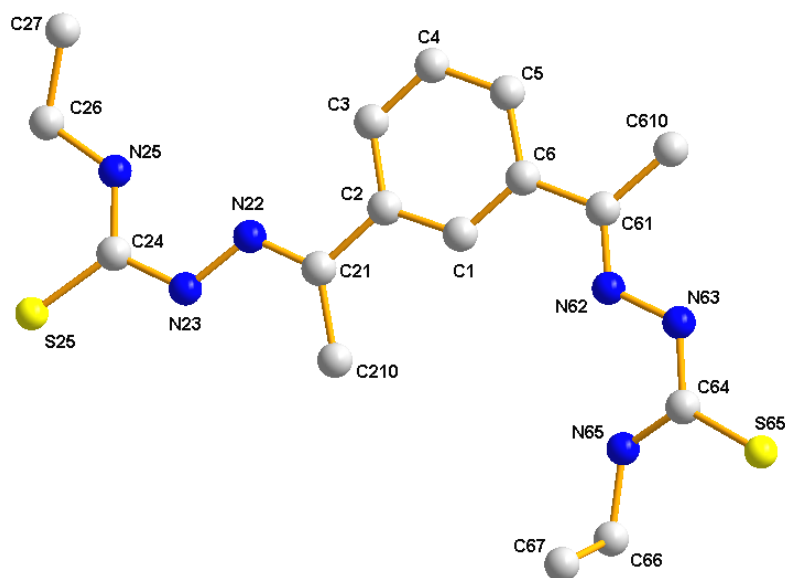


Figura 4.3: Estrutura cristalina do ligando H₂DABEt.

H ₂ DABEt			
<i>Fórmula molecular</i>	C ₁₆ H ₂₄ N ₆ S ₂	<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>Peso molecular</i>	364.53	<i>Z</i>	2
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico	<i>μ/mm⁻¹</i>	0.300
<i>a/Å</i>	5.5568(9)	<i>Reflexións medidas</i>	10309
<i>b/Å</i>	10.4489(14)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	3730 (0.028)
<i>c/Å</i>	16.033(3)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	3730/ 0/ 237
<i>α/°</i>	84.834(13)	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0389
<i>β/°</i>	83.688(15)		wR ₂ = 0.1058
<i>γ/°</i>	89.215(18)	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	R ₁ = 0.0502
<i>Volume /Å³</i>	921.5(2)		wR ₂ = 0.1114
<i>Temperatura/K</i>	110(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.373, -0.401

Táboa 4.6: Principais datos cristalográficos do ligando H₂DABEt.

As distancias dos enlaces imínicos C21-N22 (1.288(2) Å) e C61-N62 (1.281(2) Å) concordan coas distancias atopadas en enlaces imínicos conxugados (1.279 Å).² A deslocalización de carga a través do sistema da lugar a un certo carácter dobre nos enlaces C2-C21 (1.488(3) Å), C6-C61 (1.487(3) Å), N22-N23 (1.376(2) Å) e N62-N63 (1.376(2) Å) xa que estes posúen uns valores inferiores ós correspondentes a enlaces sinxelos C-C (1.530 Å) e N-N (1.420 Å).² No caso dos grupos tiourea as distancias de enlace N23-C24/N63-C64 e C24-N25/C64-N65 son da orde do valor

esperado para enlaces C-N neste grupo (1.346 Å). Os enlaces C24-S25/C64-S65 tamén posúen distancias habituais en enlaces C=S tiourea (1.681 Å).²

H ₂ DABEt			
C2-C21	1.488(3)	C6-C61	1.487(3)
C21-N22	1.288(2)	C61-N62	1.281(2)
N22-N23	1.376(2)	N62-N63	1.376(2)
N23-C24	1.372(3)	N63-C64	1.360(2)
C24-N25	1.329(3)	C64-N65	1.327(2)
N25-C26	1.461(3)	N65-C66	1.458(2)
C24-S25	1.678(2)	C64-S65	1.6891(19)
C3-C2-C21	120.23(16)	C5-C6-C61	121.80(16)
C2-C21-C210	120.27(16)	C6-C61-C610	120.51(16)
N22-C21-C2	115.65(17)	N62-C61-C6	115.53(16)
C21-N22-N23	118.77(16)	C61-N62-N63	119.75(15)
C24-N23-N22	117.82(16)	C64-N63-N62	117.96(16)
N25-C24-N23	116.01(17)	N65-C64-N63	115.82(16)
N25-C24-S25	123.79(15)	N65-C64-S65	124.13(14)
N25-C26-C27	110.11(17)	N65-C66-C67	112.01(17)
C24-N25-C26	124.50(17)	C64-N65-C66	125.31(17)

Táboa 4.7: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) do ligando H₂DABEt.

A disposición planar das ramas tiosemicarbazona vese reflectida nos valores dos ángulos de enlace nos que participa o grupo imino C21-N22-N23/C61-N62-N63 e N22-C21-C2/N62-C61-C6, así como o grupo tioamídico N25-C24-N23/N65-C64-N63 xa que son lixeiramente menores que o valor teórico de 120° para átomos con hibridación sp². A planaridade do sistema tamén se manifesta no valor dos ángulos C24-N23-N22/C64-N63-N62 e C24-N25-C26/C64-N65-C66, con valores entre 117° e 125° superiores ós esperados para átomos de nitróxeno con hibridación sp³. Esta situación podería deberse á deslocalización de carga a través de cada rama tiosemicarbazona. O resto dos ángulos de enlace da molécula posúen valores similares ós teóricos esperados.

Tal como sucedeu no ligando HPCAET, a disposición das ramas tiosemicarbazona no ligando H₂DABEt tamén está determinada pola existencia de enlaces de hidróxeno tanto intra- como intermoleculares (Figura 4.4). Os enlaces de hidróxeno intramoleculares establécense entre o átomo de nitróxeno imínico e o grupo NH tioamídico de cada rama do ligando [N25-H25...N22 2.18(2) Å] e [N65-H65...N62 2.19(2) Å], formándose aneis estabilizantes de cinco membros. Adicionalmente obsérvase unha interacción intramolecular entre o protón aromático H1 e o nitróxeno imínico N62 (C1-H1...N62 2.42 Å), aínda que é de carácter máis feble que as anteriores. Por outro lado, tamén se establecen enlaces de hidróxeno

intermoleculares entre o grupo NH hidracídico dunha rama de ligando e o átomo de xofre doutra molécula veciña [N23-H23...S25 2.70(3) Å; -1-x, 1-y, -z] e [N63-H63...S65 2.80(2) Å; 2-x, 1-y, 1-z]. Estas interaccións fan que as moléculas de ligando se dispoñan no espazo en forma de *zig-zag*.

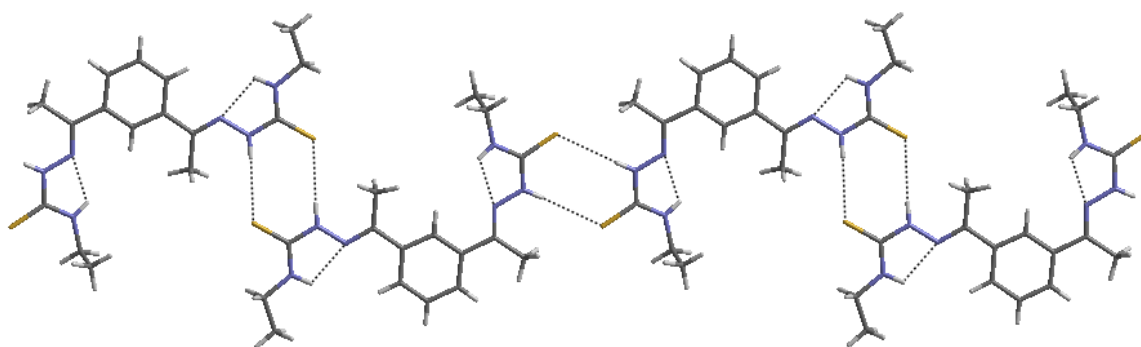


Figura 4.4: Interaccións de enlace de hidróxeno intra- e intermoleculares no ligando H₂DABEt.

Neste ligando os átomos de nitróxeno imínicos N22/N62 atópanse en *trans* respecto ós átomos de xofre tioamídicos S25/S65. A formación dos complexos metálicos con este ligando implicaría, polo tanto, un cambio conformacional para permitir a coordinación a través do sistema dador [N₂S₂].

4.1.2.2.3. Ligando H₂TsEt

A recristalización do ligando H₂TsEt nunha mestura CHCl₃/acetona permitiunos obter cristais válidos para o seu estudo mediante difracción de raios X de monocristal. A estrutura cristalina do ligando H₂TsEt amósase na Figura 4.5 mentres que na Táboa 4.8 recóllense os seus datos cristalográficos. Na Táboa 4.9 amósanse as distancias e ángulos de enlace máis significativos.

O ligando tiosemicarbazona H₂TsEt atópase no estado sólido en forma de moléculas discretas. A rama tiosemicarbazona adopta unha conformación *E* en torno ó enlace imínico, de xeito que se minimizan as interaccións estéricas desfavorables co grupo tosilo voluminoso. Esta disposición é a atopada habitualmente en ligandos derivados de tiosemicarbazona.⁴

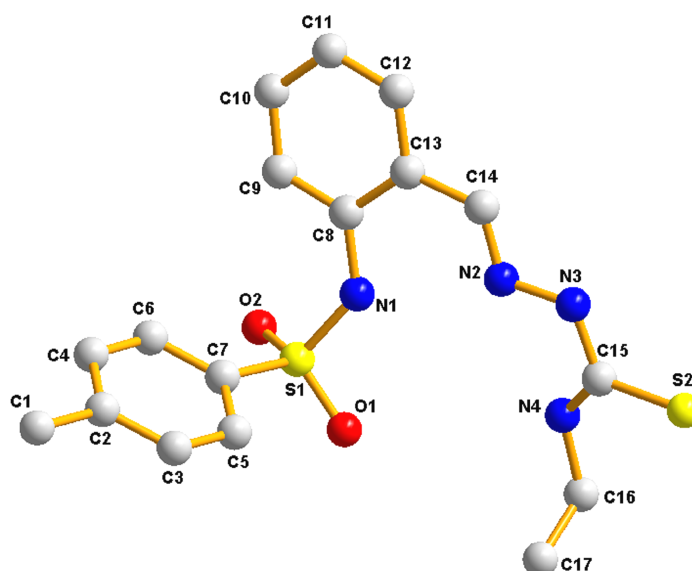


Figura 4.5: Estrutura cristalina do ligando H₂TsEt.

H ₂ TsEt			
<i>Fórmula molecular</i>	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂	<i>Grupo espacial</i>	P2(1)/c
<i>Peso molecular</i>	376.49	<i>Z</i>	4
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	<i>μ/mm⁻¹</i>	2.768
<i>a/Å</i>	13.150(1)	<i>Reflexións medidas</i>	29669
<i>b/Å</i>	5.6677(9)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	3590 (0.103)
<i>c/Å</i>	24.781(4)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	3590/7/269
<i>α/°</i>	90.00	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0567
<i>β/°</i>	90.786(8)	<i>Índices R_w (todos los datos)</i>	wR ₂ = 0.1346
<i>γ/°</i>	90.00		R ₁ = 0.0583
<i>Volume /Å³</i>	1846.8(5)		wR ₂ = 0.1371
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.308, -0.490

Táboa 4.8: Datos cristalográficos do ligando H₂TsEt.

Neste ligando a distancia N2-C14 (1.282(2) Å) concorda coa existencia dun dobre enlace C=N, xa que o seu valor é da orde do valor atopado para enlaces C=N conxugados (1.279 Å).² De igual xeito as distancias S1-O1, S1-O2 e S2-C15 (1.430(1), 1.426(2) e 1.683(2) Å respectivamente) son consistentes cos valores atopados para dobres enlaces S=O (1.430 Å) e C=S (1.671 Å).² En cambio, a distancia entre o carbono imínico co seu carbono aromático contiguo C14-C13, 1.454(3) Å, é menor que o

esperado para un enlace sinxelo C-C debido á existencia dun certo carácter de enlace dobre por efectos resonantes.²

H₂TsEt			
S1-O1	1.430(1)	N3-C15	1.352(2)
S1-O2	1.426(2)	N2-N3	1.368(2)
S1-N1	1.621(2)	N2-C14	1.282(2)
S1-C7	1.762(2)	C15-N4	1.337(6)
C15-S2	1.683(2)	N4-C16	1.449(7)
N1-C8	1.403(2)	C13-C14	1.454(3)
O2-S1-O1	120.67(10)	C14-N2-N3	117.36(15)
O2-S1-N1	109.41(9)	N2-C14-C13	123.79(16)
O1-S1-N1	103.89(8)	N4-C15-N3	115.2(3)
O2-S1-C7	107.17(8)	N4-C15-S2	123.9(3)
N1-S1-C7	107.42(9)	N3-C15-S2	119.51(14)
C8-N1-S1	130.20(13)	C15-N4-C16	124.9(5)
C15-N3-N2	120.53(15)	C17-C16-N4	110.1(9)

Táboa 4.9: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) do ligando H₂TsEt.

Os ángulos de enlace C14-N2-N3 117.36(15)° e N4-C15-N3 115.2(3)° son lixeiramente menores que o valor ideal e confirman o carácter sp² destes átomos, mentres que o ángulo N2-C14-C13 é lixeiramente maior de 120°. No que respecta ó ángulo formado polo nitróxeno sulfonamídico C8-N1-S1 de 130.20(13)°, este é notablemente superior ó valor ideal de 109.5° para un átomo con hibridación sp³, de xeito similar ó que sucede nos ángulos en torno ós grupos NH, N2-N3-C15 e C15-N4-C16, con valores próximos a 120° característicos de átomos con hibridación sp². A variación destes ángulos de enlace, con respecto ós valores ideais, podería deberse tanto á deslocalización da carga por resonancia como á existencia de interaccións de enlace de hidróxeno nos que participan estes átomos.

As restantes distancias e ángulos de enlace presentes no ligando son similares ás atopadas noutros ligandos tiosemicarbazona^{5,6} e bencilidensulfonamida.⁷

A conformación da molécula no estado sólido está determinada pola existencia de enlaces de hidróxeno intramoleculares entre os nitróxenos amínico e imínico [N1-H1...N2 2.678(2) Å] e entre os nitróxenos imínico e tioamídico [N4-H4...N2 2.641(7) Å]. Deste xeito, os átomos H1-N1-C8-C13-C14-N2 e H4-N4-C15-N3-N2 forman aneis de seis e cinco membros con máximas desviacións do plano de 0.0258 e 0.3091 Å, respectivamente. Adicionalmente establécense enlaces de hidróxeno intermoleculares entre o nitróxeno hidracídico dunha unidade de ligando e o xofre tioamídico doutra molécula veciña [N3-H3...S2 3.3879(18) Å; 1-x, -y, -z], que manteñen autoensambladas dúas unidades de H₂TsEt (Figura 4.6).

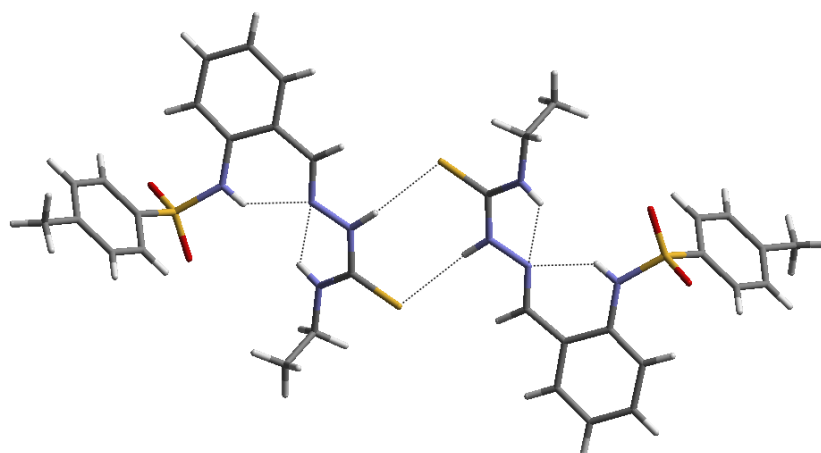


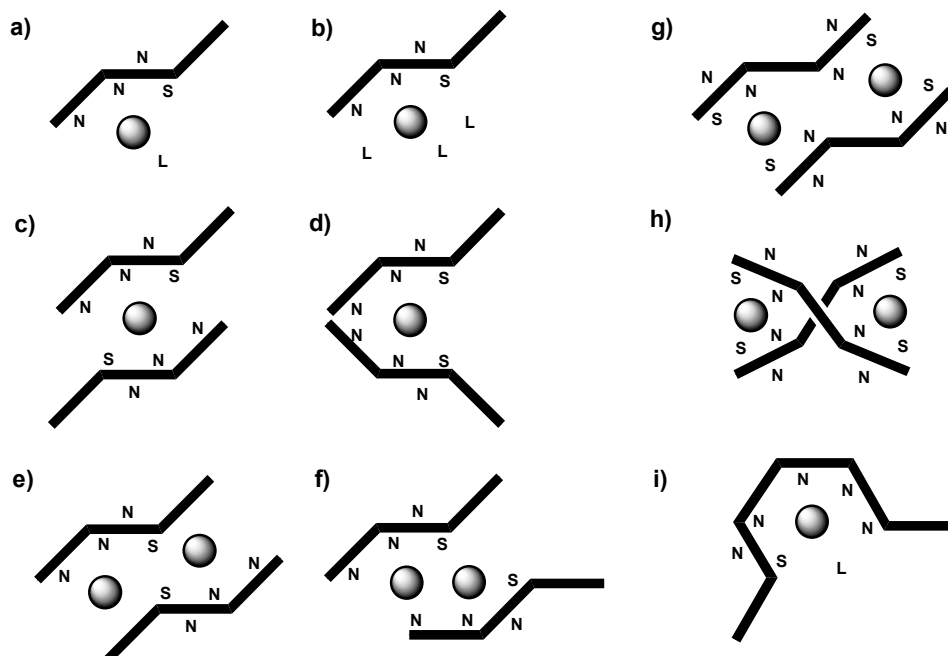
Figura 4.6: Autoensamblaxe do ligando H₂TsEt mediante enlaces de hidróxeno intra- e intermoleculares.

A presenza do grupo tosilo evita que a molécula sexa plana dada a existencia de interaccións estéricas desfavorables entre o grupo tosilo e a cadea tiosemicarbazona. O ángulo interplanar entre os aneis aromáticos C8-C13 e C5-C7 é de 77.662(7)°, o que pon de manifesto que o ligando presenta unha disposición monohelicoidal. Como consecuencia disto, a separación entre os nitróxenos sulfonamídico e imínico é de 2.678(2) Å.

A conformación que presenta este ligando tería que experimentar un cambio significativo para permitir a coordinación do átomo de xofre tioamídico e dos átomos de nitróxeno sulfonamídico e imínico ó mesmo centro metálico, actuando deste xeito o ligando como potencialmente tridentado [N₂S] e dianiónico.

♦ *Posibles comportamentos coordinativos dos ligandos derivados de tiosemicarbazona*

Tendo en conta as estruturas dos ligandos HPCAet, H₂DABet e H₂TsEt, poderíamos propoñer para eles diferentes comportamentos coordinativos. Os índices de coordinación e polo tanto as xeometrías de coordinación acadadas dependerán, en cada caso, das preferencias coordinativas dos diferentes ións metálicos. No caso dos ligandos tridentados [N₂S] HPCAet e H₂TsEt, hai que ter en conta que o sistema dador non será suficiente para satisfacer as necesidades coordinativas da maioría dos ións metálicos transicionais e post-transicionais. Isto pode dar lugar a moi diferentes situacións coordinativas (Esquema 4.5):



Esquema 4.5: Posibles modos de coordinación dos ligandos HPCAet (a-f), H₂TsEt (a-f), H₂DABEt (g-h) e H₂DAPDsEt (h).

1) Unha molécula de ligando pode coordinar a un ión metálico completando o seu índice de coordinación con moléculas de ligandos adicionais (disolvente ou contraíóns). O número de coligandos dependerá das preferencias coordinativas do ión metálico (a-b).

2) Dúas moléculas de ligando mono- ou bidesprotonadas pódense coordinar a un ión metálico de xeito *sin* ou *anti* (c-d).

3) Dúas moléculas de ligando pódense coordinar a dous ou máis centros metálicos (e-f) establecendo enlaces ponte a través do átomo de xofre ou do nitróxeno hidracídico.

O ligando simétrico tetradentado H₂DABEt, presenta dúas unidades enlazantes bidentadas separadas por un espaciador longo, o cal debería evitar a coordinación das mesmas ó mesmo ión metálico. Isto podería dar lugar a dúas situacións coordinativas diferentes (Esquema 4.5, g-h):

1) Que as fías non se crucen o que dará lugar a estruturas dímeras tipo caixa ou mesocato (g).

2) Que as fías se crucen, o que orixinará estruturas tipo helicato (h).

Para o ligando pentadentado $H_2DAPDsEt$, que non puido ser estudado por difracción de raios X, o modo de coordinación máis probable será aquel na que unha molécula de ligando rodee a un só ión metálico (i), completándose o índice de coordinación se fose necesario con moléculas de disolvente. Ademais dada a existencia dun grupo dansilo é de esperar que se formen complexos metálicos monohelicoidais. Esta situación sería semellante á atopada previamente no noso grupo de investigación para complexos derivados do ligando pentadentado $[N_5] H_2DAPATs$.^{7h} No citado ligando os átomos doadores atopábanse nunha cavidade coordinativa ríxida, obténdose complexos monohelicoidais con xeometrías de coordinación bipiramidal trigonal distorsionada ou pirámide pentagonal con moléculas de disolvente completando a esfera de coordinación do ión metálico.

4.1.2.2.4. Estrutura cristalina do ligando disulfuro $H_2TsEts-s$

A síntese electroquímica do complexo neutro de Mn(II) co ligando H_2TsEt permitiunos obter cristais amarelos que resultaron corresponder a un novo ligando disulfuro que denominamos $H_2TsEts-s$. Este novo ligando base de Schiff disulfuro púidose illar en forma cristalina de xeito reproducible, concentrando as augas nais procedentes da síntese do complexo de manganeso e recristalizando o aceite obtido nunha mestura diclorometano/éter etílico. Isto permitiunos completar o seu estudo mediante as restantes técnicas de caracterización.

Na Figura 4.7 amosamos a estrutura cristalina do ligando disulfuro $H_2TsEts-s$. Na Táboa 4.10 atópanse os principais datos cristalográficos mentres que na Táboa 4.11 recóllense as distancias e ángulos de enlace máis significativos.

O ligando $H_2TsEts-s$ pode describirse como dúas moléculas do ligando H_2TsEt unidas por un enlace S-S formado a partires dos átomos de xofre tioamídicos. Este ligando existe en forma de moléculas discretas que posúen unha conformación *anti* en torno ó enlace disulfuro central, mantendo a conformación *E* con respecto ós enlaces imino, tal como ocorría no ligando H_2TsEt , para minimizar así as interaccións electrónicas desfavorables cos grupos tosilo voluminosos. Por esta razón estes grupos adoptan unha disposición *anti* similar ás mostradas por outros ligandos imino tetradentados ditosilados.⁷ Este feito unido á existencia de espaciadores de diferente tipo fai que estes ligandos sexan precursores axeitados para xerar complexos mono- e *bishelicoidais*. No ligando $H_2TsEts-s$ os ángulos entre os dous aneis benzilideno e os dous aneis tosilo son de $41.11(1)^\circ$ e $33.34(6)^\circ$, respectivamente.

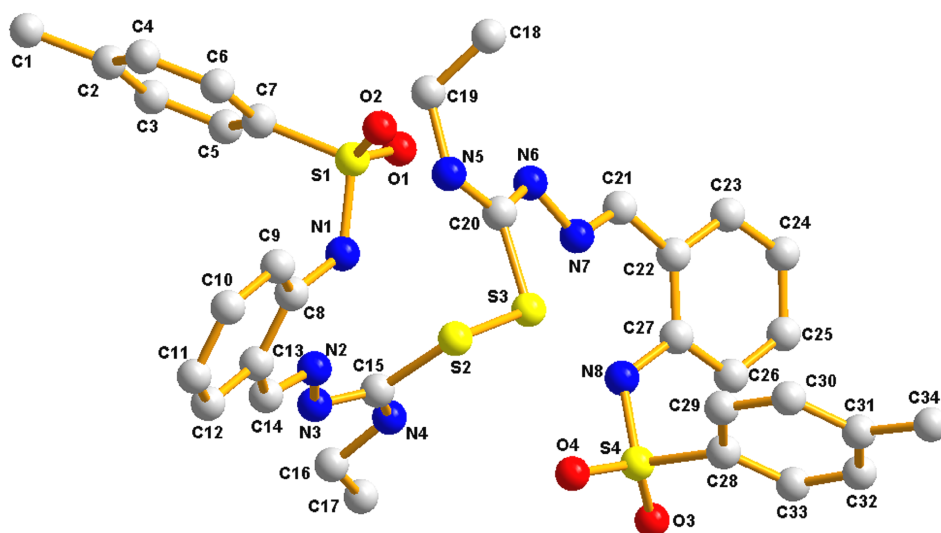


Figura 4.7: Estrutura cristalina do ligando H₂TsEts-s.

H ₂ TsEts-s			
<i>Fórmula molecular</i>	C ₃₄ H ₃₈ N ₈ O ₄ S ₄	<i>Grupo espacial</i>	P2(1)/c
<i>Peso molecular</i>	750.96	<i>Z</i>	4
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	<i>μ/mmr⁻¹</i>	0.315
<i>a/Å</i>	17.865(3)	<i>Reflexións medidas</i>	30202
<i>b/Å</i>	13.554(2)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	7058 (0.0526)
<i>c/Å</i>	16.122(3)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	7058/0/476
<i>α/°</i>	90	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0400
<i>β/°</i>	112.967(2)	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	wR ₂ = 0.0949
<i>γ/°</i>	90		R ₁ = 0.0675
<i>Volume /Å³</i>	3594.4(1)		wR ₂ = 0.1043
<i>Temperatura/K</i>	383(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.313, -0.459

Táboa 4.10: Principais datos cristalográficos do ligando disulfuro H₂TsEts-s.

A distancia de enlace S-S no ligando H₂TsEts-s, S2-S3 2.039(1) Å e o ángulo de torsión C15-S2-S3-C20 de 93.4(1)° son da orde dos atopados noutros ligandos disulfuro.⁸ Os ángulos de torsión N4-C15-S2-S3, 16.9(4)° e S2-S3-C20-N6, 172.9(2)°, son próximos a 0° ou 180°, estando dentro do intervalo proposto para os disulfuros con conformación ecuatorial, seguindo a clasificación de Shefter⁹ (aproximadamente 0° ou 180° para conformacións ecuatoriais e 90° para as conformacións axiais). Isto significa que os dous átomos de xofre se atopan aproximadamente no plano do esqueleto tiosemicarbazona N-N-C-N ó que están enlazados (0.0267 e 0.0319 Å). Ademais,

seguindo o criterio de Higashi¹⁰ tamén se pode confirmar a existencia dunha disposición ecuatorial dado o valor da distancia S2-S3 de 2.039(1) Å, máis curta que o rango axial típico (2.060-2.108 Å), e os ángulos C-S-S, C15-S2-S3 103.3(8)° e C20-S3-S2 104.5(8)°, maiores que noutros disulfuros que presentan unha conformación axial (100-103°).

H₂TsEt_{S-S}			
C20-N6	1.299(3)	N3-C15	1.297(3)
C7-S1	1.756(2)	S4-C28	1.760(2)
S1-N1	1.625(2)	N8-S4	1.638(2)
S1-O1	1.435(2)	S4-O3	1.429(2)
S1-O2	1.428(2)	S4-O4	1.431(2)
C14-N2	1.289(3)	N7-C21	1.280(3)
N2-N3	1.401(3)	N6-N7	1.395(3)
C15-S2	1.800(2)	S3-C20	1.794(2)
N4-C16	1.453(2)	C19-N5	1.458(3)
S2-S3	2.039(1)		
C15-S2-S3	103.3(8)	C20-S3-S2	104.5(8)
N1-S1-C7	107.6(1)	N8-S4-C28	105.4(1)
C8-N1-S1	125.3(2)	C27-N8-S4	124.2(2)
C14-N2-N3	115.08(19)	C21-N7-N6	115.5(2)
C15-N3-N2	110.27(19)	C20-N6-N7	109.94(19)
N2-C14-C13	122.7(2)	N7-C21-C22	122.9(2)
N3-C15-N4	121.5(2)	N6-C20-N5	122.1(2)
N3-C15-S2	119.66(18)	N6-C20-S3	119.00(18)

Táboa 4.11: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no ligando disulfuro H₂TsEt_{S-S}.

Os enlaces C20-N6/N3-C15 e C14-N2/N7-C21 posúen distancias con valores dentro do intervalo 1.28-1.30 Å correspondentes a enlaces imínicos conxugados.² Sen embargo, as distancias de enlace C15-S2 e S3-C20, da orde de 1.8 Å, posúen valores superiores ó teórico para un dobre enlace C=S (1.671 Å), o que indica que se trata de enlaces sinxelos C-S. As restantes distancias da molécula posúen valores dentro do rango habitual.²

Os ángulos de enlace en torno ós átomos de nitróxenos imínicos C14-N2-N3/ C21-N7-N6 e C15-N3-N2/C20-N6-N7 son menores que o valor de 120° esperado para átomos con hibridación sp². En cambio, os ángulos formados polos nitróxenos sulfonamídicos C8-N1-S1 e C27-N8-S4, 125.3(2)° e 124.2(2)° respectivamente, son maiores dos esperados para unha hibridación sp³. Os restantes ángulos no ligando disulfuro posúen valores próximos ós teóricos esperados.

Como era de esperar, a conformación do ligando está determinada pola presenza de enlaces de hidróxeno intramoleculares (Figura 4.8) nos que están implicados o átomo de nitróxeno amídico, o nitróxeno imínico, o nitróxeno tioamídico, os átomos de xofre do enlace disulfuro e un dos osíxenos do grupo tosilo [N4-H4A...S3 3.049(4) Å, N1-H1...N2 2.66(5) Å, N5-H5A...S2 3.073(3) Å, N5-H5A...O1 2.926(4) Å, N8-H8A...N7 2.926(4) Å].

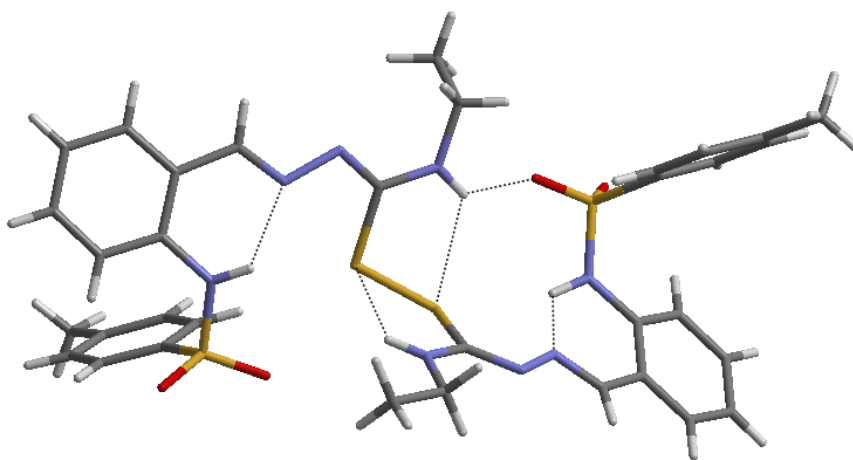


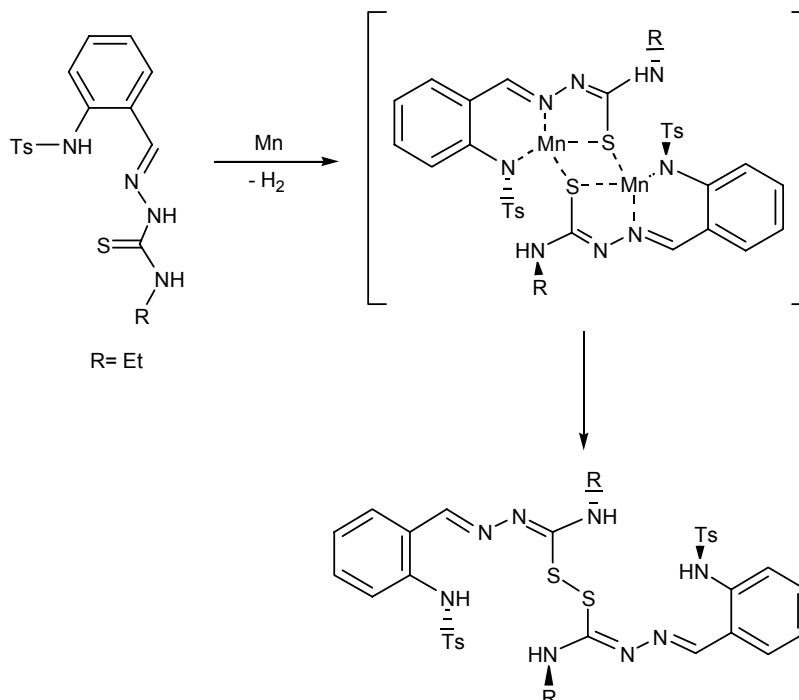
Figura 4.8: Enlaces de hidróxeno intramoleculares no ligando H₂TsEtS.s.

♦ *Formación de ligandos disulfuro vía oxidación de tiosemicarbazonas*

A oxidación de tioamidas (RNHCS-R) e tioles (RSH) por ións metálicos (principalmente por cobre(II) e ferro(III)) son procesos ben coñecidos¹¹ e ámbolos dous de gran interese bioquímico e tecnolóxico.¹² Nestas reaccións a formación do enlace S-S podería producirse despois dun proceso de redución sobre algún oxidante externo ou de certos ións metálicos. Por exemplo, as reaccións de Cu(II) con tiolatos conducen normalmente á redución do catión coa formación de compostos RSSR e especies de Cu(I), seguida da súa oxidación a Cu(II) en presenza de O₂.¹³ Por outro lado, nalgúns casos as reaccións que xeran disulfuros poden ser reversíbles, rompéndose o enlace disulfuro baixo condicións redutoras para dar así lugar ós correspondentes complexos tiolatos.¹⁴ A interconversión entre disulfuro e tiolato é un proceso redox moi importante a nivel biolóxico,^{12, 13} aínda que os factores que o controlan non están aínda perfectamente establecidos. É por iso que este tipo de procesos está a atraer moito interese, tal como demostra a ampla literatura que trata sobre os procesos de oxidación de tioamidas ou tioureas a compostos disulfuros.¹⁵

O aquí discutido ligando disulfuro H_2TsEt_s-s formouse mediante un proceso de oxidación do ligando tiosemicarbazona inicial H_2TsEt , durante a síntese electroquímica do complexo de $Mn(II)$. Para explicar este proceso poderíamos propoñer un mecanismo en varias etapas (Esquema 4.6) que comezaría co establecemento dun equilibrio tiona-tiol en disolución, seguido da coordinación de dous ións manganeso (II) a dúas unidades de ligando bidesprotonado diferentes que se comportarían como $[N_2S]$ doadores, actuando os átomos de xofre tiolato como μ_2 -ponte entre os dous centros metálicos.¹⁶ A continuación produciríase un proceso de eliminación redutora, o que daría lugar ó acoplamento de dúas unidades tiolato nunha disposición *cis*, formándose deste xeito o enlace disulfuro.

Este proceso de oxidación a disulfuro foi observado con anterioridade utilizando o método electroquímico para a síntese de complexos metálicos, pero partindo de ligandos heterocíclicos tipo tiona.¹⁷ Neses casos atopouse que a oxidación a disulfuro ocorre soamente cando o composto tiona é o único ligando en disolución, xa que a presenza de coligandos inhibe o acoplamento S-S.



Esquema 4.6: Mecanismo proposto para a formación do ligando disulfuro H_2TsEt_s-s .

Á vista dos resultados obtidos cómpre facer un estudo detallado do proceso de oxidación da tiosemicarbazona a disulfuro en condicións fisiolóxicas, o que podería

conducir a unha reinterpretación das propiedades biolóxicas dalgúns sistemas tiosemicarbazona, principalmente aqueles aspectos relacionados cos seus posibles usos terapéuticos.

Finalmente, debemos sinalar que este proceso é totalmente reproducible e abre unha vía sinxela para a creación no futuro dunha librería de novos ligandos disulfuro.

4.1.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermellos dos ligandos rexistráronse empregando pastillas de KBr. Algunhas das bandas de vibración máis significativas obtidas dos espectros IV dos cinco ligandos aparecen recollidas na Táboa 4.12. Como exemplo, na Figura 4.9 amósase o espectro infravermello do ligando H₂TsEt. A asignación das bandas realizouse dacordo coa nosa experiencia^{6a, 18, 19} e a bibliografía consultada.²⁰

Ligando	N–H	C=N + C–N	(SO ₂) _{AS} /(SO ₂) _S	C=S	N–N
HPCAEt	3285 f, 3136 m	1587 m, 1538 f	–	1091 m, 803 m	1059 m
H ₂ DABEt	3371 d, 3334 d 3236 d	1537 f, 1519 f	–	1110 m, 849 d	1067 d
H ₂ TsEt	3367 d, 3151 m	1602 m, 1547 f	1340 f/1159 f	1091 m, 814 m	1049 d
H ₂ DAPDsEt	3373 d, 3333 d	1643 m, 1587 m 1574 m	1339 m/1150 f	1120 m, 818 d	1059 d
	N–H	C=N + C–N	(SO ₂) _{AS} /(SO ₂) _S	C–S	S–S
H ₂ TsEt _{s-s}	3368 f, 3357 f	1609 f, 1546 f	1337 f/1158 f	1089 m, 812 d	481 m

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 4.12: Bandas de vibración (**v**, cm⁻¹) máis destacadas nos ligandos.

A formación dos correspondentes ligandos confirmouse pola ausencia nos espectros de infravermello da banda característica do grupo carbonilo dos precursores de partida, arredor de 1700 cm⁻¹, e coa aparición de novas bandas correspondentes ós enlaces imino en torno a 1600 e 1550 cm⁻¹. Tamén se observan as bandas características dos grupos amino $\nu(\text{NH})$ no intervalo 3300-3130 cm⁻¹ que, en xeral, presentan intensidades débiles ou medias. A desaparición dalgunha destas bandas nos espectros dos complexos poderíanos servir como indicación do grao de desprotonación que sofren os ligandos a causa da formación dos complexos metálicos.

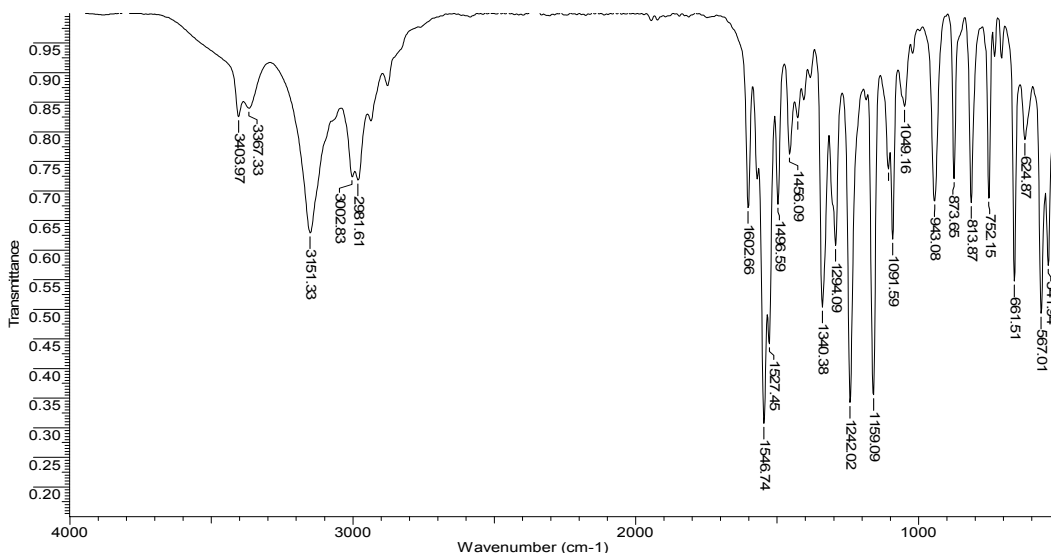


Figura 4.9: Espectro IV do ligando tiosemicarbazona H_2TsEt .

Ademais destas bandas, aparecen as características do enlace tiona $\nu(C=S)$ arredor de 1100 e 800 cm^{-1} , así como as asignables ó enlace N-N en torno a 1050 cm^{-1} . No caso dos ligandos H_2TsEt e $H_2DAPDsEt$, os modos de vibración asimétrico e simétrico $\nu(SO_2)$ dan lugar a bandas intensas en torno a 1300 e 1150 cm^{-1} respectivamente.

O xeito en que se desprazen ou modifiquen todas estas bandas nos espectros dos complexos metálicos poderá resultar de utilidade para confirmar a coordinación de cada ligando ós diferentes ións metálicos.

Por último, unha comparación detallada dos espectros de infravermello do ligando H_2TsEt e do seu derivado disulfuro $H_2TsEtS-S$ permite concluír que no ligando disulfuro as bandas de vibración aparecen a números de onda lixeiramente menores que ás correspondentes ó ligando de partida e, en xeral, con intensidades máis fortes. No intervalo 3350-3370 cm^{-1} obsérvanse dúas bandas correspondentes ós grupos NH e tamén podemos destacar a aparición dunha banda a 481 cm^{-1} de intensidade media asignable ó enlace disulfuro S-S.

4.1.2.4. Espectrometría de masas

Os espectros de masas dos ligandos HPCA Et , H_2DABEt e $H_2DAPDsEt$ foron obtidos mediante a técnica FAB usando MNBA como matriz, mentres que os ligandos H_2TsEt e $H_2TsEtS-S$ foron caracterizados mediante as técnicas IE e ESI $^{+}$,

respectivamente. Na Táboa 4.13 indícanse os sinais correspondentes a cada un dos ligandos e, a modo de exemplo, na Figura 4.10 amósase o espectro de H₂DAPDsEt.

Ligando	P _m (g/mol)	Técnica	m/z (M ⁺ , %)
HPCAEt	208.1	FAB	209.0 ([HL+H] ⁺ , 100)
H ₂ DABEt	364.1	FAB	365.1 ([H ₂ L+H] ⁺ , 58)
H ₂ TsEt	376.1	IE	376.0 (H ₂ L, 100)
H ₂ TsEt _{s-s}	750.9	ESI+	752.2 [H ₂ L+H] ⁺
H ₂ DAPDsEt	587.1	FAB	588.3 ([H ₂ L+H] ⁺ , 68)

Táboa 4.13: Sinais obtidos nos espectros de masas dos ligandos.

A aparición nos espectros de masas dos picos correspondentes ós ións moleculares confirmou a formación dos catro ligandos tiosemicarbazona e do ligando disulfuro H₂TsEt_{s-s}.

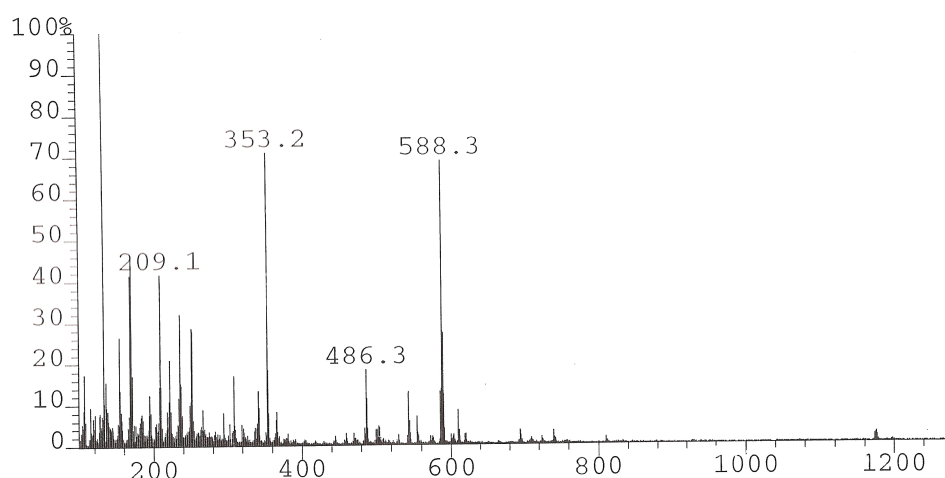


Figura 4.10: Espectro de masas FAB do ligando H₂DAPDsEt.

4.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C/DEPT

A pureza dos ligandos foi confirmada mediante espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C utilizando DMSO-d₆ como disolvente. A asignación dos sinais realizouse dacordo coa bibliografía consultada²¹ e coa nosa experiencia previa.^{6a, 18, 19} Nos casos en que foi necesario recorreuse ós experimentos bidimensionais COSY para a correcta asignación dos sinais.

4.1.2.5.1. Ligando HPCAet

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do ligando HPCAet amósanse nas Figuras 4.11 e 4.12 respectivamente, xunto coas correspondentes asignacións dos sinais.

A desaparición dos sinais do grupo NH_2 e do protón aldehído dos reactivos de partida, en torno a 4 ppm e 9 ppm respectivamente, e a aparición dun singlete a 8.07 ppm correspondente ó protón imínico (H_5) confirmounos a formación do ligando.

O protón hidracídico (H_1) obsérvase como un singlete a 11.64 ppm mentres que o protón tioamídico (H_2) da lugar a un triplete ancho a 8.72 ppm por acoplamento cos protóns alifáticos H_8 .

Os sinais dos protóns piridínicos aparecen na rexión aromática comprendida entre 8.6 e 7.3 ppm: H_3 e H_4 aparecen máis desapantallados en forma de dous dobretes a 8.55 e 8.24 ppm, mentres que H_6 e H_7 dan lugar a un triplete aparente (7.83 ppm) e a un dobre dobrete (7.37 ppm), respectivamente.

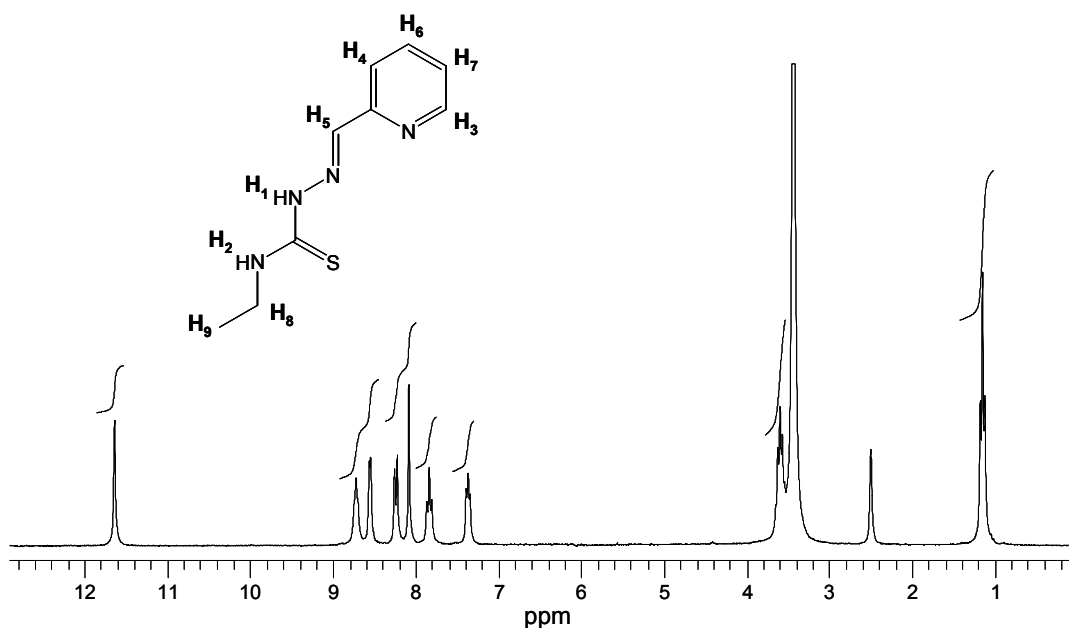


Figura 4.11: Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) do ligando HPCAet.

RMN- ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ 11.64 (s, H_1 , 1H), 8.72 (t, H_2 , 1H, $J=5.5$ Hz), 8.55 (d, H_3 , 1H, $J=4.7$ Hz), 8.24 (d, H_4 , 1H, $J=7.8$ Hz), 8.07 (s, H_5 , 1H), 7.83 (t, H_6 , 1H, $J=7.6$ Hz), 7.37 (dd, H_7 , 1H, $J_1=7.3$ Hz, $J_2=4.9$ Hz), 3.60 (q, H_8 , 2H, $J=6.9$ Hz), 1.15 (t, H_9 , 3H, $J=6.9$ Hz).

A campo máis alto podemos observar un multiplete a 3.60 ppm asignable ós sinais dos protóns metileno (H_8) e un triplete a 1.15 ppm asignable ós protóns do grupo metilo (H_9).

Por outro lado, a desaparición no espectro de RMN de ^{13}C do sinal correspondente ó grupo $C=O$ en torno a 200 ppm, así como a presenza dun sinal arredor de 149 ppm correspondente ó carbono imínico, confirmounos a formación deste enlace e, polo tanto, a obtención da base de Schiff.

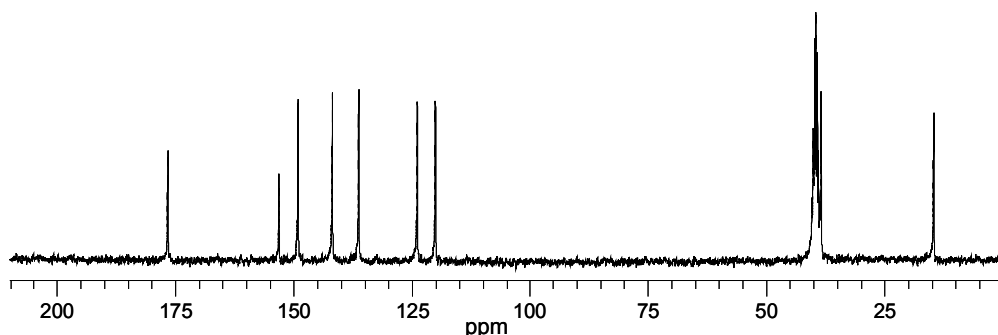


Figura 4.12: Espectro de RMN de ^{13}C ($DMSO-d_6$) do ligando HPCAET.

RMN- ^{13}C (75 MHz, $DMSO-d_6$, ppm): δ 176.58 ($C=S$), 153.03 (C_{ar}), 149.02 ($CH=N$), 141.76 (CH_{ar}), 136.18 (CH_{ar}), 123.78 (CH_{ar}), 119.95 (CH_{ar}), 38.32 (CH_2), 14.48 (CH_3).

Na rexión comprendida no intervalo 180-115 ppm tamén se observan os sinais característicos do grupo $C=S$ (176 ppm) e os carbonos aromáticos. A campo alto aparecen os sinais dos dous carbonos do grupo etilo.

4.1.2.5.2. Ligando H_2DABEt

Nas Figuras 4.13 e 4.14 amósanse os espectros de RMN de 1H e ^{13}C do ligando H_2DABEt xunto coas asignacións dos sinais observados.

A formación do ligando base de Schiff H_2DABEt confirmouse pola desaparición no espectro de RMN de 1H do sinal do grupo NH_2 da tiosemicarbazida de partida a 4.4 ppm e coa aparición dun singlete a 10.19 ppm correspondente ós protóns hidracídicos (H_1). Os protóns tioamídicos (H_2) aparecen a 8.61 ppm en forma de triplete ancho polo seu acoplamento cos hidróxenos alifáticos H_6 . Tamén se observan a campo baixo os sinais correspondentes ós protóns do espaciador aromático: un singlete a 8.21 ppm asignable ó protón H_3 , un dobrete a 7.95 ppm asignable ó protón H_4 e un triplete asignable ó protón H_5 .

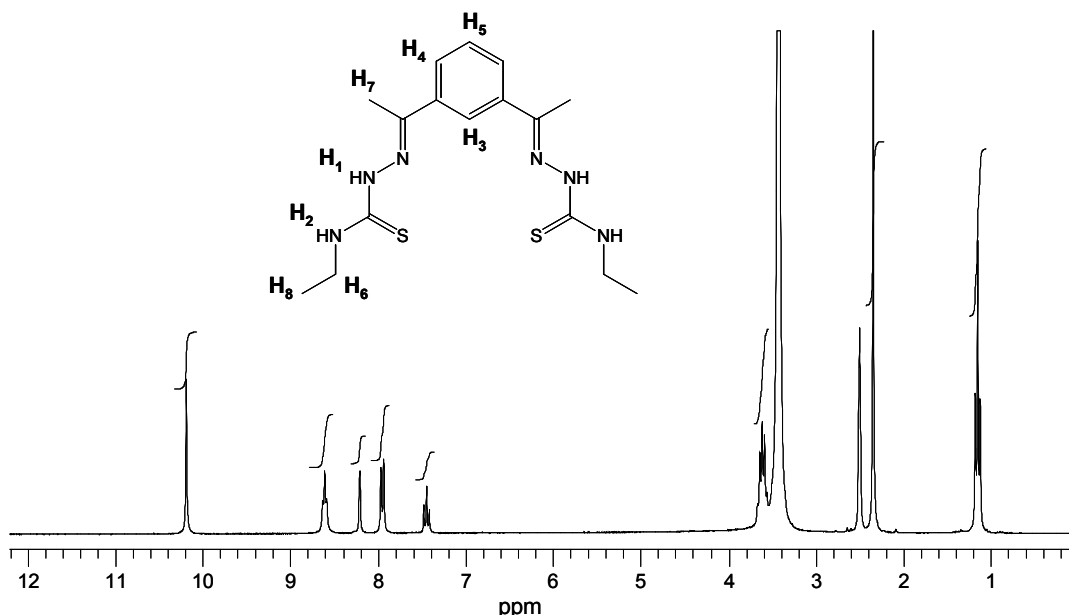


Figura 4.13: Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) do ligando H_2DABEt .

RMN- ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ 10.19 (s, H_1 , 2H), 8.61 (t, H_2 , 2H, $J=5.7$ Hz), 8.21 (s, H_3 , 1H), 7.95 (d, H_4 , 2H, $J=7.8$ Hz), 7.44 (t, H_5 , 1H, $J=7.8$ Hz), 3.64 (m, H_6 , 4H), 2.35 (s, H_7 , 6H), 1.15 (t, H_8 , 6H, $J=7.0$ Hz).

Os protóns dos grupos metileno (H_6), acetileno (H_7) e metilo (H_8) aparecen a campo alto en forma de multiplete a 3.64 ppm, singlete a 2.35 ppm e triplete a 1.15 ppm, respectivamente.

A obtención do ligando tamén se confirmou no espectro de RMN de ^{13}C coa desaparición do sinal do grupo carbonilo en torno a 200 ppm e pola aparición do sinal do carbono imínico arredor de 147 ppm. O sinal do grupo $\text{C}=\text{S}$ aparece desprazado a campo baixo (en torno a 177 ppm) mentres que os demais sinais correspondentes ós carbonos aromáticos aparecen no intervalo 138-124 ppm. A campo alto aparecen os sinais correspondentes ó grupo metileno (38.4 ppm) e ós dous grupos metilo (14.5 e 14.4 ppm).

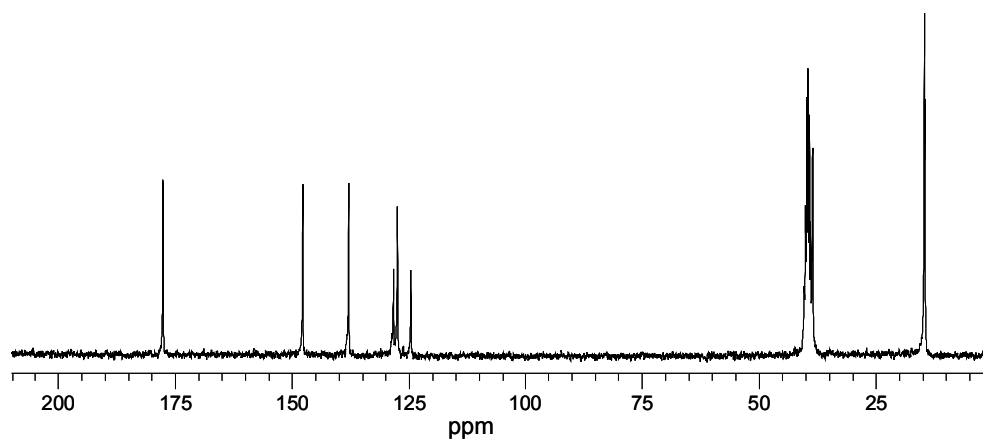


Figura 4.14: Espectro de RMN de ^{13}C (DMSO-d_6) do ligando H_2DABEt .

RMN- ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 177.59 (C=S), 147.66 (C=N), 137.82 (C_{ar}), 128.23 (CH_{ar}), 127.37 (CH_{ar}), 124.50 (CH_{ar}), 38.43 (CH_2), 14.51 (CH_3), 14.37 (CH_3).

4.1.2.5.3. Ligando H_2TsEt

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do ligando H_2TsEt amósanse nas Figuras 4.15 e 4.16 xunto coas correspondentes asignacións dos sinais.

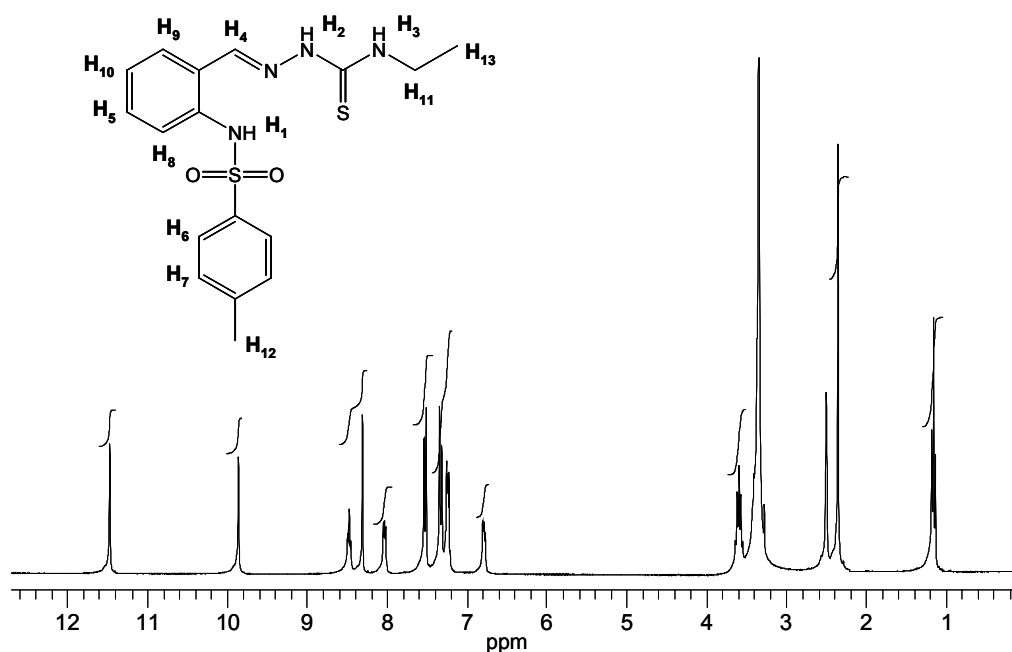


Figura 4.15: Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) do ligando H_2TsEt .

RMN-¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 11.47 (s, **H**₁, 1H), 9.86 (s, **H**₂, 1H), 8.47 (t, **H**₃, 1H, *J*=5.9 Hz), 8.31 (s, **H**₄, 1H), 8.03 (dd, **H**₅, 1H, *J*₁= 5.6 Hz, *J*₂= 3.9 Hz), 7.52 (d, **H**₆, 2H, *J*=7.9 Hz), 7.32 (d, **H**₇, 2H, *J*=7.9 Hz), 7.24 (d, **H**₈, 1H, *J*=5.8 Hz), 7.22 (d, **H**₉, 1H, *J*=5.3 Hz), 6.78 (dd, **H**₁₀, 1H, *J*₁=5.3 Hz, *J*₂= 3.8 Hz), 3.59 (q, **H**₁₁, 2H, *J*=6.6 Hz), 2.35 (s, **H**₁₂, 3H), 1.16 (t, **H**₁₃, 3H, *J*=6.6 Hz).

A desaparición dos sinais correspondentes ó grupo NH₂ e ó grupo aldehído dos reactivos de partida e a aparición dun novo singlete a 8.31 ppm característico do protón imínico (**H**₄) confirmou a formación do ligando H₂TsEt. Os sinais dos grupos NH tosilamídico (**H**₁) e NH hidracídico (**H**₂) aparecen a campo baixo a 11.47 ppm e 9.86 ppm respectivamente, en forma de singletes. O grupo NH tioamídico (**H**₃) da lugar a un triplete ancho a 8.47 ppm debido ó acoplamento cos protóns do grupo etilo.

Os protóns aromáticos do grupo tosilo, **H**₆ e **H**₇, dan lugar a dous dobretes a 7.52 e 7.32 ppm respectivamente. Os protóns do anel fenilo aparecen en forma de dous dobre dobretes a 8.03 e 6.78 ppm (**H**₅ e **H**₁₀) e dous dobretes a 7.24 e 7.22 ppm (**H**₈ e **H**₉), respectivamente.

A campo alto obsérvanse un quintuplete a 3.59 ppm asignable ós protóns metileno (**H**₁₁) do grupo etilo, un singlete a 2.35 ppm asignable ós protóns metilo do grupo tosilo (**H**₁₂) e un triplete a 1.16 ppm correspondente ós protóns metilo do grupo etilo (**H**₁₃).

A presenza no espectro de RMN de ¹³C dun sinal próximo a 139 ppm correspondente ó carbono imínico e a desaparición do sinal correspondente ó grupo C=O en torno a 200 ppm, confirmou a formación do ligando H₂TsEt.

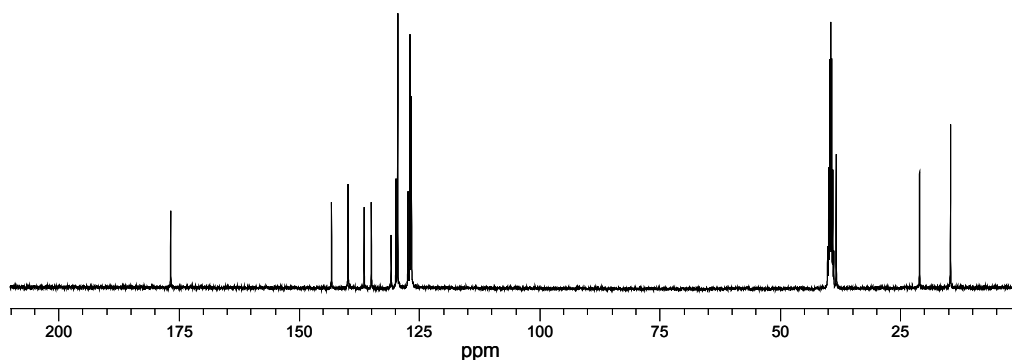


Figura 4.16: Espectro de RMN de ¹³C (DMSO-*d*₆) do ligando H₂TsEt.

RMN-¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 176.64 (C=S), 143.21 (C_{ar}), 139.78 (CH=N), 136.41 (C_{ar}), 134.92 (C_{ar}), 130.81 (C_{ar}), 129.81 (CH_{ar}), 129.45 (2 CH_{ar}), 127.32 (CH_{ar}), 126.90 (2 CH_{ar}), 126.61 (2 CH_{ar}), 38.26 (CH₂), 20.95 (CH₃), 14.53 (CH₃).

A campo baixo, en torno a 176 ppm, tamén se observa o sinal característico do grupo C=S mentres que os carbonos aromáticos aparecen no intervalo 143-126 ppm. Os sinais dos carbonos alifáticos aparecen no intervalo 39-14 ppm.

4.1.2.5.4. Ligando H₂TsEt_s

Tendo en conta que se formou un novo ligando disulfuro a partir de H₂TsEt imos realizar unha comparación entre os espectros de ámbolos dous ligandos. Na Figura 4.17 amósase a superposición das zonas aromáticas dos espectros de RMN de ¹H de ámbolos dous compostos.

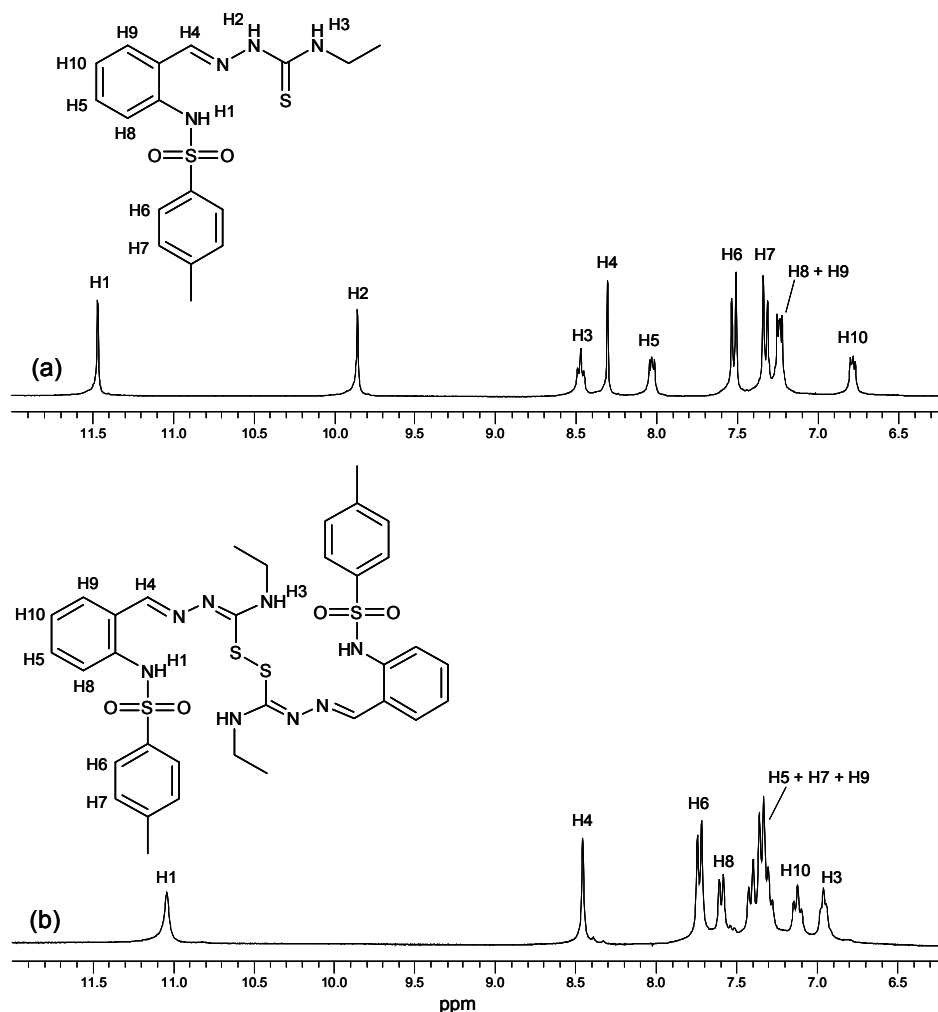


Figura 4.17: Superposición dos espectros de RMN de ¹H (DMSO-d₆) do ligando H₂TsEt (a) e o novo ligando disulfuro H₂TsEtS₂S (b).

H₂TsEts-s. RMN-¹H (300 MHz, *DMSO-d₆*, ppm): δ 11.04 (s, **H₁**, 2H), 8.45 (s, **H₄**, 2H), 7.72 (d, **H₆**, 4H, $J = 7.3$ Hz), 7.59 (d, **H₈**, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.41-7.24 (m, **H₅+H₇+H₉**, 8H), 7.12 (t, **H₁₀**, 2H, $J = 7.3$ Hz), 6.96 (t, **H₃**, 2H, $J = 5.8$ Hz), 3.48 (q, **H₁₁**, 4H, $J = 6.6$ Hz), 2.32 (s, **H₁₂**, 6H), 1.15 (t, **H₁₃**, 6H, $J = 6.6$ Hz).

O espectro de RMN de ¹H do ligando disulfuro confirma que a formación do enlace S-S xerou un ligando simétrico. Destacamos a desaparición do protón correspondente ó grupo NH hidracídico (H₂ no ligando H₂TsEt), así como un desprazamento considerable a campo alto do protón tioamídico H₃ en comparación co ligando de partida. Os restantes sinais aromáticos desprazáronse lixeiramente a campo alto (H₁ e H₅) ou a campo baixo (H₄, H₆, H₈ e H₁₀). Non se observaron cambios significativos para os protóns alifáticos.

4.1.2.5.5. Ligando H₂DAPDsEt

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do ligando H₂DAPDsEt amósanse nas Figuras 4.18 e 4.19 xunto coa asignación dos sinais.

A obtención do ligando H₂DAPDsEt confirmouse coa aparición de dous singletes correspondentes ó protón sulfonamídico (H₁) a 10.30 ppm e o hidracídico (H₂) a 9.49 ppm así como coa desaparición do singlete ancho correspondente ó grupo NH₂ da tiosemicarbazida de partida. A campo baixo obsérvase un triplete ancho a 8.78 ppm asignable ó protón do grupo NH tioamídico (H₃).

Os protóns aromáticos do grupo dansilo dan lugar a catro dobretes (H₄, H₅, H₇ e H₈) no intervalo 8.5-5.9 ppm, un triplete a 7.87 ppm (H₉) e un multiplete no intervalo 7.6-7.3 ppm (H₁₀).

En canto ós protóns aromáticos do anel fenilo, o sinal do protón H₁₁ aparece englobado nun multiplete entre 7.6-7.3 ppm, H₁₂ e H₁₃ dan lugar a outro multiplete entre 7.2-7.0 ppm e H₁₆ aparece máis apantallado a 6.56 ppm en forma de dobrete. Na zona aromática tamén se observan os sinais dos tres protóns piridínicos: un dobrete desapantallado a 8.19 ppm correspondente a H₆, un triplete a 7.00 ppm correspondente ó protón H₁₄ e un dobrete a 6.89 ppm correspondente a H₁₅. A aparición destes tres sinais confirma a asimetría do novo composto formado.

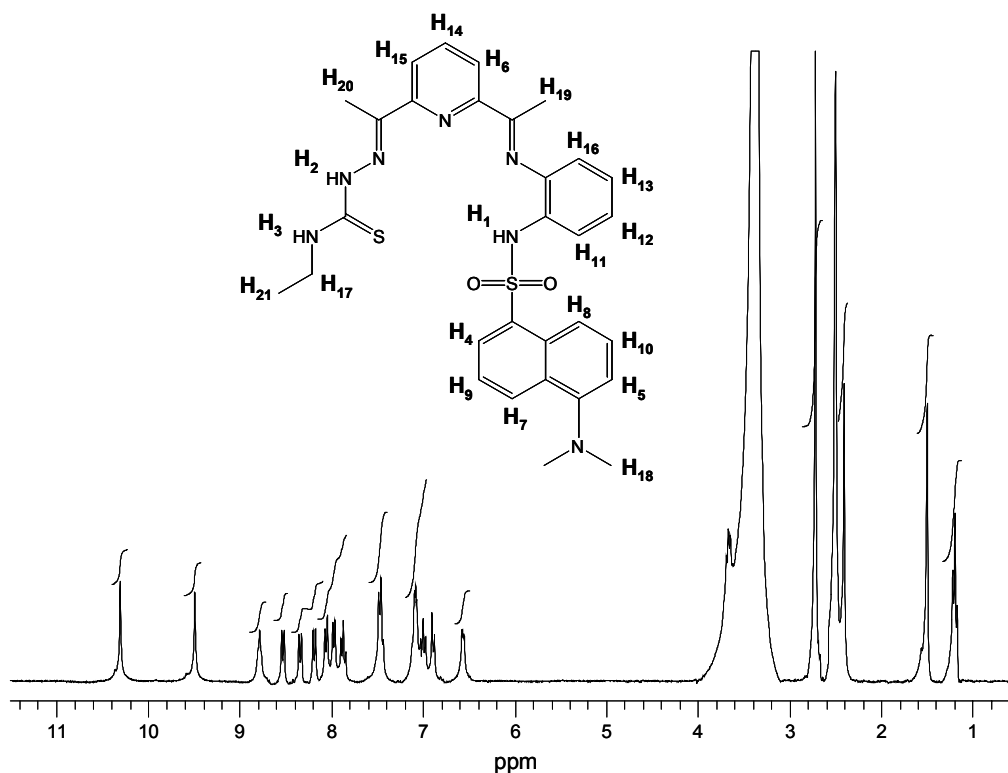


Figura 4.18: Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) do ligando $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$.

RMN- ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 10.30 (s, H_1 , 1H), 9.49 (s, H_2 , 1H), 8.78 (t, H_3 , 1H, $J = 5.6$ Hz), 8.53 (d, H_4 , 1H, $J = 8.1$ Hz), 8.34 (d, H_5 , 1H, $J = 8.2$ Hz), 8.19 (d, H_6 , 1H, $J = 8.5$ Hz), 8.06 (d, H_7 , 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.97 (d, H_8 , 1H, $J = 7.2$ Hz), 7.87 (t, H_9 , 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.61-7.37 (m, $\text{H}_{10}+\text{H}_{11}$, 2H), 7.15-7.04 (m, $\text{H}_{12}+\text{H}_{13}$, 2H), 7.00 (t, H_{14} , 1H, $J = 8.1$ Hz), 6.89 (d, H_{15} , 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.56 (d, H_{16} , 1H, $J = 6.8$ Hz), 3.68 (m, H_{17} , 2H), 2.72 (s, H_{18} , 6H), 2.41 (s, H_{19} , 3H), 1.50 (s, H_{20} , 3H), 1.20 (t, H_{21} , 3H, $J = 7.1$ Hz).

Por último, os sinais dos protóns alifáticos aparecen a campo alto: a 3.68 ppm observase un multiplete debido ós protóns metileno (H_{17}), a 2.72 ppm aparece o singlete dos metilos do grupo dansilo (H_{18}), os protóns dos grupos acetileno H_{19} e H_{20} dan lugar a singletes a 2.41 e 1.50 ppm respectivamente, mentres que a 1.20 ppm podemos observar un triplete debido ós protóns metilo (H_{21}) do grupo etilo.

A formación do ligando $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$ foi confirmada mediante RMN de ^{13}C pola aparición de dous sinais arredor de 167 e 154 ppm asignables ós dous enlaces imino do

ligando, así como pola desaparición do sinal correspondente ó grupo carbonilo da cetona de partida.

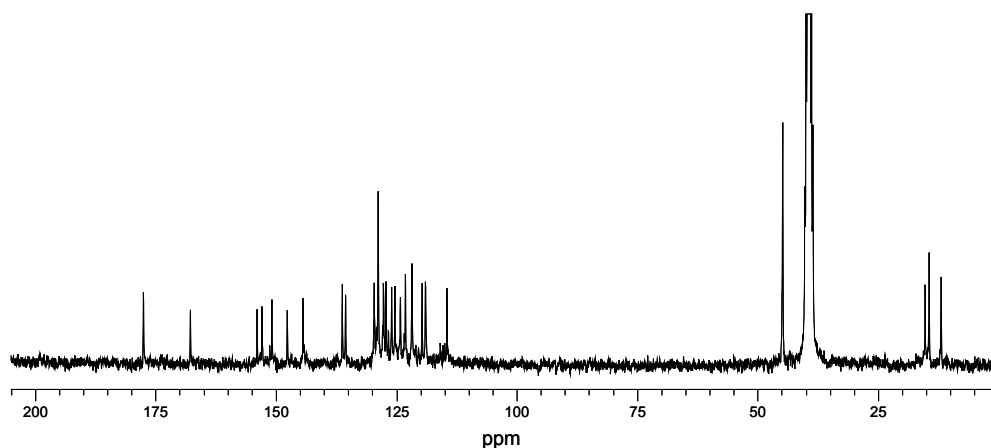


Figura 4.19: Espectro de RMN de ^{13}C do ligando $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$ en DMSO-d_6 .

RMN- ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 177.57 (C=S), 167.81 (C=N), 153.96 (C=N), 153.88 (C_{ar}), 152.95 (C_{ar}), 150.91 (C_{ar}), 147.70 (C_{ar}), 144.44 (C_{ar}), 136.28 (CH_{ar}), 135.59 (C_{ar}), 129.64 (CH_{ar}), 128.84 (CH_{ar}), 127.73 (C_{ar}), 127.67 (CH_{ar}), 127.19 (C_{ar}), 126.03 (CH_{ar}), 125.35 (CH_{ar}), 124.22 (CH_{ar}), 123.18 (CH_{ar}), 121.79 (CH_{ar}), 121.75 (CH_{ar}), 119.71 (CH_{ar}), 119.01 (CH_{ar}), 114.56 (CH_{ar}), 44.86 (CH_3), 38.51 (CH_2), 15.26 (CH_3), 14.46 (CH_3), 11.96 (CH_3).

Tamén podemos destacar o sinal do enlace C=S a 177 ppm e a presenza dos sinais correspondentes ós carbonos aromáticos no intervalo 154-114 ppm. Os carbonos alifáticos aparecen a campo alto no intervalo 45-12 ppm.

Para concluír este apartado, debemos indicar que de forma xeral a desaparición dos protóns H_1 e H_2 nos espectros dos complexos será de gran utilidade para confirmar a desprotonación dos ligandos. Adicionalmente, a complexación producirá cambios na disposición do ligando e unha distribución de carga diferente ó longo do seu esqueleto, o que previsiblemente dará lugar a un desprazamento ou modificación dos sinais en comparación cos ligandos libres.

4.2. Síntese e caracterización dos complexos derivados de HPCAet

Os complexos metálicos neutros derivados do ligando asimétrico HPCAet (Figura 4.20) sintetizáronse empregando o procedemento electroquímico, xa explicado no Capítulo 3.

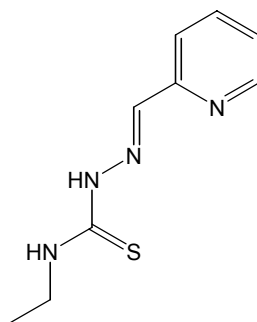


Figura 4.20: Ligando HPCAet.

Unha vez obtidos os complexos, estes foron caracterizados mediante diversas técnicas que confirmaron a súa pureza.

4.2.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos

Os complexos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) sintetizáronse empregando a síntese electroquímica.

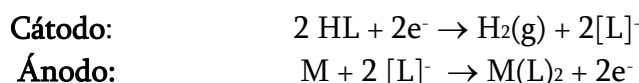
Tódolos complexos metálicos, excepto o de Sn(II), illáronse con alta pureza e rendemento. No caso do complexo de Sn(II) as técnicas de caracterización non nos permitiron confirmar a súa formación.

Antes de comezar a síntese, disolveuse o ligando en acetonitrilo con lixeiro quencemento. Tráballouse cunha intensidade de corrente de 10 mA e valores de potencial entre 15 e 22 V, burbullando continuamente con N₂ durante o tempo de síntese. Na Táboa 4.14 indícanse as condicións experimentais empregadas nas sínteses dos complexos.

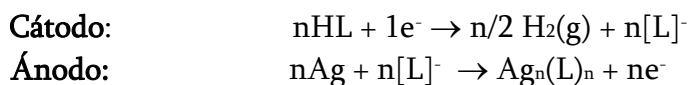
Metal	HPCAEt (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.5	59
Fe	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.6	52
Co	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.4	55
Ni	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.4	58
Cu	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.9	46
Ag	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.9	82
Zn	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.5	56
Cd	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.5	63
Sn	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.4	-
Pb	0.1	acetonitrilo	10	1.29	0.5	68

Táboa 4.14: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos con HPCAET.

As eficiencias electrónicas das celas para os complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) posúen valores próximos a 0.5 mol·F⁻¹, o cal se podería corresponder ó seguinte mecanismo:



No complexo de Ag(I) temos un valor de eficiencia electrónica próxima a 1 mol·F⁻¹ xa que só se xera un electrón por cada átomo metálico. Neste caso, e tendo en conta que o ión Ag(I) podería requirir de máis de un ligando para completar a súa esfera de coordinación (n=1, 2, 3,...), poderíamos propor o seguinte mecanismo:



Para o complexo de cobre, segundo o valor de eficiencia electrónica, semella que se obtén o complexo de Cu(I) con mecanismo moi semellante ó proposto para o complexo de prata. Tal situación foi atopada polo noso grupo de investigación para outros complexos de cobre(I) e prata(I) con ligandos tiosemicarbazona pentadentados.⁵ Debemos subliñar que, co paso do tempo, o complexo de cobre derivado de HPCAET evoluciona e continúa a súa oxidación ata dar finalmente o complexo de Cu(II). O intercambio entre estados de oxidación no cobre fai posible ás veces a estabilización de complexos dinucleares con valencia mixta, nos que coexisten Cu(I) e Cu(II).²²

En canto ó complexo de Sn(II), este parece formarse en disolución pero semella experimentar un rápido proceso de desmetalación.

Os resultados obtidos confirman que, por síntese electroquímica, é posible a desprotonación do ligando e a obtención de complexos con metais divalentes e monovalentes, con fórmula estequiométrica ML_2 e M_nL_n respectivamente.

4.2.2. Caracterización dos complexos derivados de HPCAET

Os complexos neutros derivados do ligando tiosemicarbazona HPCAET foron caracterizados mediante técnicas en estado sólido e en disolución, tal como se indicou no Capítulo 3. Os resultados obtidos confirmaron a formación e pureza de tódolos complexos metálicos, agás o complexo de estaño.

A partir da síntese electroquímica do complexo de Cu(II) foi posible obter dous tipos de compostos: un complexo de fórmula $Cu(PCAEt)_2 \cdot 4H_2O$ e un novo complexo, en forma de monocristais, que responde á fórmula $[Cu_2(PCAEt)_2(SO_4)]$. Este novo composto foi caracterizado mediante tódalas técnicas polo que os seus datos tamén se incluírán nos apartados correspondentes.

4.2.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Os resultados da análise elemental dos complexos metálicos e as estequiometrías para eles propostas recóllense na Táboa 4.15.

Os datos analíticos indican que tódolos complexos derivados de HPCAET, agás o de Ag, son compostos mononucleares con fórmulas estequiométricas do tipo ML_2 . Para o complexo de Ag(I) propónse unha estequiometría do tipo M_6L_6 , por analoxía coa estrutura do composto $[Ag_6(L^1H)_6]$ derivado dun ligando salicilaldehído-tiosemicarbazona previamente descrito na bibliografía.²³ No caso do complexo de cobre, a pesar de que a súa eficiencia é semellante á da prata, é de esperar unha estequiometría do tipo da obtida para complexos de cobre con ligandos tiosemicarbazona derivados de piridíncarboxaldehído³⁷ posto que presenta unha formulación do tipo $CuL_2 \cdot nH_2O$.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn(PCAET) ₂ ·H ₂ O	44.1 (44.3)	4.7 (4.9)	22.9 (23.0)	13.0 (13.1)
Fe(PCAET) ₂ ·1.5H ₂ O	45.7 (43.5)	5.3 (5.0)	22.6 (22.5)	12.4 (12.9)
Co(PCAET) ₂ ·3H ₂ O	41.9 (41.0)	4.8 (5.3)	20.6 (21.2)	11.7 (12.2)
Ni(PCAET) ₂ ·0.5CH ₃ CN	46.1 (46.2)	4.6 (4.8)	24.0 (24.1)	12.4 (13.0)
Cu(PCAET) ₂ ·4H ₂ O	39.0 (39.3)	5.6 (5.4)	19.7 (20.4)	11.3 (11.7)
[Cu ₂ (PCAET) ₂ (SO ₄)]	34.7 (33.9)	3.6 (3.5)	18.1 (17.6)	14.8 (15.1)
[Ag ₆ (PCAET) ₆]·3H ₂ O	32.9 (33.3)	3.5 (3.7)	16.9 (17.3)	9.6 (9.9)
Zn(PCAET) ₂	44.9 (45.0)	4.7 (4.6)	23.1 (23.4)	12.8 (13.4)
Cd(PCAET) ₂	40.8 (41.0)	4.2 (4.2)	21.1 (21.3)	12.4 (12.2)
Pb(PCAET) ₂	34.6 (34.8)	3.6 (3.5)	17.9 (18.0)	10.4 (10.3)

% Experimental (% teórico)

Táboa 4.15: Datos de análise elemental dos complexos derivados de HPCAET.

Exceptuando ós complexos de cinc, cadmio e chumbo, o resto dos complexos metálicos atópanse solvatados ou coordinados por moléculas de auga ou de acetonitrilo. As estequiometrías propostas para os complexos de Ag(I) e Pb(II) foron confirmadas mediante difracción de raios X de monocristal. Neste traballo obtivemos tamén o composto de Cu(II) [Cu₂(PCAET)₂(SO₄)], que presenta unha estrutura de dímero ponteado por un ión sulfato e polos átomos de xofre tiolato (*vide infra*).

Algúñas das características dos complexos neutros obtidos por síntese electroquímica co ligando HPCAET recóllense na Táboa 4.16.

Complexo	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor
Mn(PCAET) ₂ ·H ₂ O	MnC ₁₈ H ₂₄ N ₈ O ₅ S ₂	487.0	castaña
Fe(PCAET) ₂ ·1.5H ₂ O	FeC ₁₈ H ₂₅ N ₈ O _{1.5} S ₂	497.0	verde
Co(PCAET) ₂ ·3H ₂ O	CoC ₁₈ H ₂₈ N ₈ O ₃ S ₂	527.0	marrón
Ni(PCAET) ₂ ·0.5CH ₃ CN	NiC ₁₉ H _{23.5} N _{8.5} S ₂	493.3	castaña
Cu(PCAET) ₂ ·4H ₂ O	CuC ₁₈ H ₃₀ N ₈ O ₄ S ₂	549.6	castaña
[Cu ₂ (PCAET) ₂ (SO ₄)]	Cu ₂ C ₁₈ H ₂₂ N ₈ O ₄ S ₃	637.7	verde
[Ag ₆ (PCAET) ₆]·3H ₂ O	Ag ₆ C ₅₄ H ₇₂ N ₂₄ O ₃ S ₆	1943.8	amarela
Zn(PCAET) ₂	ZnC ₁₈ H ₂₂ N ₈ S ₂	479.5	amarela
Cd(PCAET) ₂	CdC ₁₈ H ₂₂ N ₈ S ₂	526.5	amarela
Pb(PCAET) ₂	PbC ₁₈ H ₂₂ N ₈ S ₂	621.3	amarela

Táboa 4.16: Características dos complexos derivados de HPCAET.

Os complexos son sólidos parentos, con puntos de fusión por riba dos 300 °C e estables a temperatura ambiente fronte á luz e ó aire. Presentan en xeral cores amarelas e castañas coa excepción dos complexos $\text{Fe}(\text{PCAET})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}_2(\text{PCAET})_2\text{SO}_4]$ que son de cor verde.

En xeral, a solubilidade a temperatura ambiente destes complexos é elevada en dimetilsulfóxido pero é menor noutros disolventes polares como acetonitrilo, acetona e etanol, así como en disolventes orgánicos como cloroformo e diclorometano. Os complexos son insolubles en auga e hexano.

4.2.2.2. Difracción de raios X de monocristal

Dos complexos de Cu(II), Ag(I) e Pb(II) obtivéronse cristais válidos para o seu estudo por difracción de raios X. Tanto os átomos de hidróxeno como as moléculas de disolvente de solvatación, así como a desorde que presentaron os complexos de Cu(II) e Ag(I) nas cadeas etilo, foron eliminadas das figuras para unha mellor visualización das estruturas.

4.2.2.2.1. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAET})_2(\text{SO}_4)]$

A partir das augas nais procedentes da síntese electroquímica obtivéronse cristais verdes correspondentes a un novo complexo de Cu(II), $[\text{Cu}_2(\text{PCAET})_2(\text{SO}_4)]$. Na Figura 4.21 amósase a estrutura cristalina do complexo. Os datos cristalográficos recóllense na Táboa 4.17 mentres que na Táboa 4.18 se indican as distancias e ángulos de enlace máis significativos.

O complexo é un dímero neutro de Cu(II) no que dúas moléculas de ligando monodesprotonado coordinan a dous ións Cu(II). A neutralidade do sistema alcánzase con un ión sulfato que actúa como ponte bidentada entre os dous centros metálicos.

Cada molécula de ligando compórtase como tridentada $[\text{N}_2\text{S}]$ e monoaniónica, dispoñéndose ámbolos dous ligandos de xeito antiparalelo, quedando así cada un dos aneis piridínicos en disposición axeitada para a coordinación a un dos ións metálicos. Cada unidade de ligando monodesprotonado $[\text{PCAET}]^-$ utiliza o átomo de nitróxeno piridínico, o nitróxeno imínico e o xofre tiolato para coordinarse a un centro metálico, actuando o átomo de xofre como ponte μ_2 entre dous átomos metálicos. A esfera de coordinación do ión Cu(II) complétase co átomo de osíxeno do anión SO_4^{2-} e o átomo de xofre da unidade de ligando veciña. A coordinación a través do nitróxeno piridínico e do xofre tiolato acádase mediante un cambio conformacional en torno ó enlace imínico C21-N22 en comparación coa disposición que estes grupos presentaban no ligando libre.

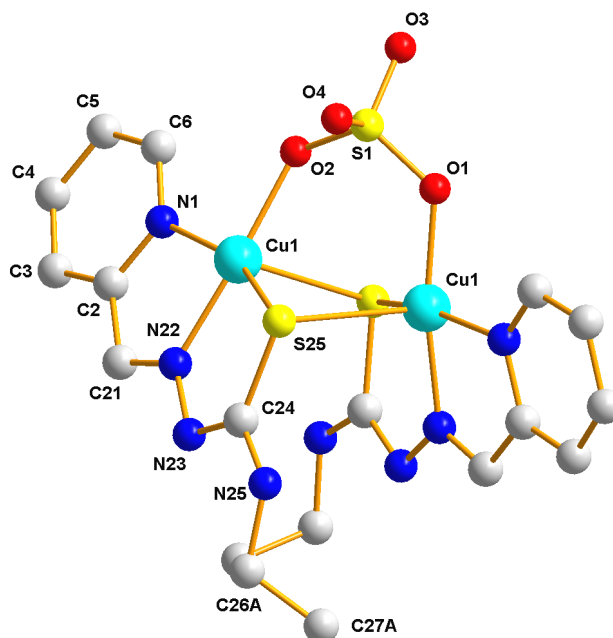


Figura 4.21: Estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAEt})_2(\text{SO}_4)]$.

$[\text{Cu}_2(\text{PCAEt})_2(\text{SO}_4)]$			
<i>Fórmula molecular</i>	$\text{Cu}_2\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_3$	<i>Grupo espacial</i>	R -3 c
<i>Peso molecular</i>	637.70	<i>Z</i>	18
<i>Sistema cristalino</i>	Trigonal	μ/mm^{-1}	2.035
<i>a/Å</i>	20.8377(17)	<i>Reflexións medidas</i>	25575
<i>b/Å</i>	20.8377(17)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	3007 (0.032)
<i>c/Å</i>	29.324(5)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	3007/2/190
$\alpha/^\circ$	90	<i>Índices R_w finais [$I > 2\sigma(I)$]</i>	$R_1 = 0.0283$
$\beta/^\circ$	90		$wR_2 = 0.0659$
$\gamma/^\circ$	120	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	$R_1 = 0.0476$
<i>Volume /Å³</i>	11027(2)		$wR_2 = 0.0781$
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.335 , -0.359

Táboa 4.17: Datos cristalográficos do complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAEt})_2(\text{SO}_4)]$.

Cada ión Cu(II) atópase pentacoordinado cunha xeometría de coordinación piramidal cadrada distorsionada ($\tau = 0.22$).²⁴ A base da pirámide está constituída polo sistema $[\text{N}_2\text{S}]$ dador dunha molécula de ligando e un átomo de osíxeno, colocándose o átomo de xofre da segunda molécula de ligando no ápice da pirámide.

A estabilidade do complexo ven reforzada pola formación de catro aneis quelato de cinco membros $[\text{Cu1-N1-C2-C21-N22}]$ e $[\text{Cu1-N22-N23-C24-S25}]$ entre os

átomos de cobre(II) e os átomos dadores dos ligandos. Estes aneis son practicamente planos [rms= 0.0093 e 0.0900 Å] e forman un ángulo de 10.91(0.1)° que reflexa a distorsión da xeometría con respecto á ideal. Adicionalmente, os ións metálicos forman un anel central de catro membros cos átomos de xofre μ_2 ponte [Cu1-S25-Cu1-S25b] e un anel quelato de seis membros cos átomos dadores do ión sulfato coordinado [Cu1-S25-Cu1-O1-S1-O2], adoptando este último anel unha disposición tipo *silla*.

[Cu ₂ (PCAET) ₂ (SO ₄)]			
Cu1-O1	1.932(17)	N23-C24	1.327(3)
Cu1-O2	1.955(17)	C24-N25	1.324(3)
Cu1-N22	1.9640(19)	C24-S25	1.760(3)
Cu1-N1	2.0140(19)	N25-C26	1.45(3)
Cu1-S25	2.2674(7)	S1-O1	1.487(19)
Cu1-S25b	2.7491(8)	S1-O2	1.516(18)
C21-N22	1.290(3)	S1-O3	1.436(6)
N22-N23	1.357(3)	S1-O4	1.458(10)
O1-Cu1-N22	169.5(4)	O1-Cu1-S25	96.9(5)
O2-Cu1-N22	172.5(4)	O2-Cu1-S25	103.7(4)
O1-Cu1-N1	95.3(5)	N22-Cu1-S25	83.75(6)
O2-Cu1-N1	91.7(5)	N1-Cu1-S25	159.20(6)
N22-Cu1-N1	81.22(8)	O1-Cu1-S25b	93.3(3)
O2-Cu1-S25b	81.4(3)	N1-Cu1-S25b	97.37(6)
N22-Cu1-S25b	96.95(6)	S25-Cu1-S25b	98.65(2)
Cu1-S25-Cu1	77.40(2)	O1-S1-O2	108.8(4)
S1-O2-Cu1	127.4(9)	O3-S1-O4	112.5(4)

Táboa 4.18: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Cu₂(PCAET)₂(SO₄)].

As distancias Cu-O1 e Cu-O2, próximas a 1.9 Å, confirman a coordinación do ión sulfato ós ións metálicos dun xeito bidentado.²⁵ As distancias Cu1-N22, Cu1-N1, Cu1-S25, Cu1-S25b, así como as restantes distancias no complexo son da orde das atopadas noutros compostos de Cu(II) con ligandos derivados de piridíncarboxaldehídotiosemicarbazonas.²⁶ Ademais podemos observar que cada centro metálico posúe dúas distancias Cu-S non equivalentes debido a que o átomo de xofre que se sitúa na posición apical de coordinación pertence a unha molécula de ligando máis alonxada, o que da lugar a un maior valor na distancia Cu1-S25b de 2.7491(8) Å.²⁶

A distancia intermetálica no complexo [Cu...Cu, 3.1591(7) Å] indica que non existen interaccións entre os dous átomos de cobre, xa que este valor é maior que a suma dos radios de Van der Waals para este metal (2.80 Å).^{27, 28} A pesar disto, esta distancia entre os ións Cu(II) é menor que as atopadas noutros complexos neutros

parecidos con pontes μ_2 -tiolato (3.4-3.5 Å).²⁹ Esta diferencia podería deberse fundamentalmente ó xeito de coordinación do contraión presente nos distintos compostos. Nos complexos citados na bibliografía os contraíóns (X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NCS⁻, ...) actúan como ligandos monodentados, ocupando unha soa das posicións basais de coordinación. No noso complexo neutro, [Cu₂(PCAet)₂(SO₄)], o anión sulfato actúa como ligando bidentado ponte, feito que podería favorecer o acercamento entre os centros metálicos e diminuír así a distancia intermetálica.

Dos compostos publicados na bibliografía, só existe un dímero de Cu(II) con estrutura similar ó noso complexo [Cu₂(PCAet)₂(SO₄)], pero que contén un nitrato bidentado ponte coordinado ós dous centros metálicos obténdose unha entidade molecular catiónica [[Cu(L)]₂(NO₃)]⁺ e non neutra como sucede no caso aquí presentado.³⁰ A distancia Cu...Cu neste complexo, próxima a 2.96 Å, é lixeiramente menor que a distancia intermetálica no noso complexo. Isto podería ser debido ó maior tamaño do átomo de xofre pertencente ó sulfato coordinado en comparación co nitróxeno do nitrato, o que da lugar a unha maior separación entre os átomos de osíxeno da ponte.

Por outro lado, existe escasa bibliografía sobre complexos de Cu(II) derivados de tiosemicarbazona nos que o sulfato actúe como ligando bidentado. Belicchi *et al* publicaron a estrutura dun dímero neutro de Cu(II), [[Cu(Hpt)(OH₂)]₂(SO₄)], derivado de tiosemicarbazona e ácido pirúvico.²⁵ No citado complexo o sulfato comportábase como ponte bidentada entre os ións metálicos. Sen embargo a estrutura é diferente á aquí discutida, xa que as moléculas de ligando coordinadas non se dispoñen de forma paralela.

Os ángulos formados polos ións Cu(II) e o sistema [N₂S] dador dos ligandos posúen valores próximos a 80°, inferiores ó teórico de 90° esperado para unha pirámide de base cadrada, mentres que o ángulo O2-Cu1-S25 de 103.7(4)° posúe un valor maior. A distorsión con respecto á xeometría ideal refléxase tamén no ángulo con respecto ó ápice, S25-Cu1-S25b, cun valor de 98.65(2)° notablemente superior ó ideal.

O complexo [Cu₂(PCAet)₂(SO₄)] presenta enlaces de hidróxeno intramoleculares nos que participan un átomo de osíxeno do sulfato [C6-H6...O2 2.55 Å] e o nitróxeno hidracídico [C26-H26...N23 2.39 Å]. Adicionalmente, os átomos de osíxeno non coordinados do grupo sulfato, O3 e O4, establecen interaccións de enlace de hidróxeno intermoleculares co protón piridínico H4 de moléculas veciñas [C4-H4...O3 2.45 Å; 1-y, x-y, z] e [C4-H4...O4 2.58 Å; 1+y, x, 1/2-z]. Tamén se observan enlaces de hidróxeno case lineais entre estes dous osíxenos

e o grupo NH tioamídico de cadeas tiosemicarbazona próximas [N25-H25...O3 2.10 Å; 2/3-y, 1/3-x, -1/6+z] e [N25-H25...O4, 2.14 Å; 2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z].

Todas estas interaccións son as responsables da ensamblaxe das moléculas de complexo na rede tridimensional o que, xunto coa disposición antiparalela que posúen as moléculas de ligando no complexo, determina a existencia dun empaquetamento 3D no que os aneis piridínicos e as cadeas etilo se dispoñen formando canais circulares na rede cristalina (Figura 4.22). Os protóns aromáticos H5 quedan orientados cara ó interior dos canais, o que lles confire un carácter hidrofóbico. Este carácter hidrofóbico podería permitir o establecemento de interaccións con outras especies apolares de pequeno tamaño ou incluso anións (diámetro interno aproximado dos canais= 4.3 Å). Isto fai que este complexo de cobre(II) sexa un receptor potencial de especies neutras ou aniónicas.

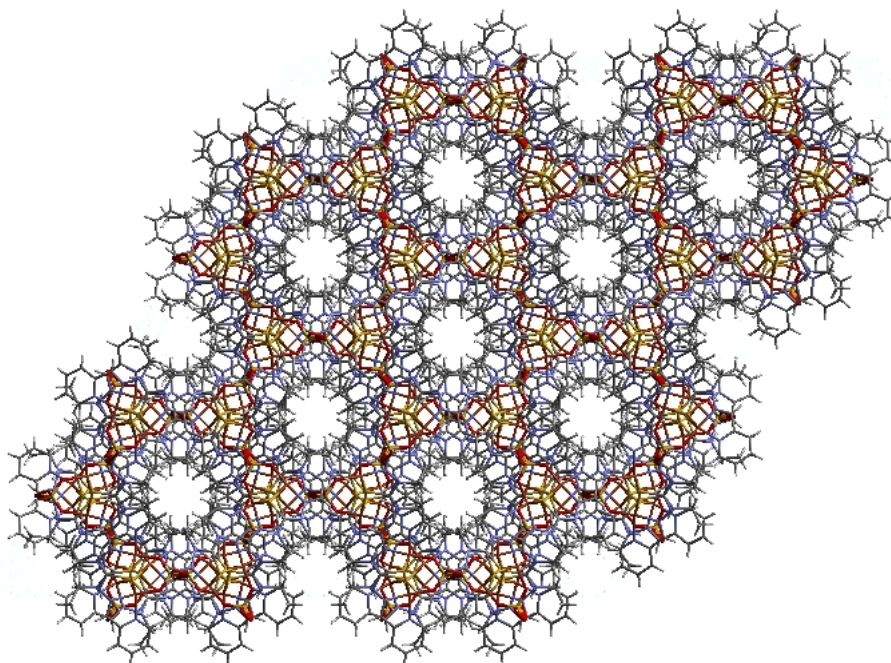


Figura 4.22: Empaquetamento tridimensional do complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAEt})_2(\text{SO}_4)]$ (vista perpendicular ó plano ab).

Cómpre aclarar que o ión sulfato presente neste complexo non procede dos reactivos de partida utilizados na síntese, xa que na cela electroquímica o único composto iónico empregado é o electrolito condutor, NEt_4ClO_4 . Tendo isto en conta, o probable é que o anión sulfato fose xerado durante a síntese electroquímica do complexo mediante un proceso de desulfuración do ligando tiosemicarbazona.

♦ *Desulfuración de tiosemicarbazonas*

Os ligandos tiosemicarbazona teñen demostrado ser compostos moi versátiles tanto na súa química de coordinación como na súa reactividade, xa que poden experimentar procesos de desulfuración ou ciclación (ver Capítulo 1, apartado 1.2.2) que dan lugar a novos ligandos ou compostos de coordinación.

O proceso de desulfuración nas tiosemicarbazonas consiste na eliminación do átomo de xofre do grupo tioamídico o que conleva a oxidación deste átomo, obténdose así diferentes compostos de xofre en función do axente oxidante e das condicións nas que se realice este proceso (octaxofre, sulfato, hidróxenosulfato, sulfuro, ..., etc).

Na bibliografía existen exemplos de desulfuración de tioureas e tioamidas en presenza de axentes básicos (HgO , PCl_5 , As_2O_3 , CuCl_2 , ..., etc) que conducen á formación de carbonitrilos³¹ ou carbodiimidas³² no esqueleto do ligando. No caso particular de ligandos tiosemicarbazona, existen exemplos nos que a desulfuración e oxidación do xofre tioamídico se levaron a cabo empregando oxidantes fortes (KBrO_3 , KIO_3 , ..., etc)³³ ou en medio básico^{30, 34} na presenza de ións metálicos, xerándose ións sulfato ou hidróxenosulfato³⁵ no medio de reacción. A natureza do metal empregado inflúe no tipo de oxidación que experimenta o átomo de xofre do grupo tioamida, sendo este proceso de especial interese dentro do campo da bioquímica^{12a, 36} no que metais de transición catalizan a oxidación de tioamidas e organotioles.

Como consecuencia da desulfuración tamén poden aparecer novos grupos funcionais no ligando ou novas moléculas de ligando. Así temos atopado exemplos na bibliografía da formación dun grupo carbonitrilo nun ligando tiosemicarbazona en condicións básicas³⁷ ou da formación de tiocianato a partir dunha tiosemicarbazida en presenza de Cu(II) .³⁸ En ocasións o estado de oxidación do ión metálico tamén se pode ver afectado durante o proceso de oxidación.³⁴

García-Tojal *et al* publicaron traballos sobre complexos dímeros de Cu(II) derivados de ligandos 2-piridíncarboxaldehídotiosemicarbazona nos que se obtiñan grupos sulfato como resultado da desulfuración da tiosemicarbazona,^{30, 33} actuando nestes complexos o sulfato como ligando monodentado.

Como consecuencia de todo o devandito, semella que durante a recristalización do complexo $\text{Cu(PCAet)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tivo lugar un proceso de desulfuración do ligando tiosemicarbazona, no que o ión Cu(II) podería estar implicado como axente oxidante. O resultado de dito proceso foi a formación de ión sulfato na disolución, feito que finalmente permitiu a estabilización do complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAet})_2(\text{SO}_4)]$.

4.2.2.2.2. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Ag}_6(\text{PCAEt})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

A evaporación lenta das augas nais procedentes da síntese electroquímica do complexo de Ag(I) permitiu a obtención de cristais amarelos correspondentes ó complexo $[\text{Ag}_6(\text{PCAEt})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. A estrutura cristalina do complexo amósase na Figura 4.23. Na Táboa 4.19 inclúense os datos cristalográficos máis significativos, mentres que as principais distancias e ángulos de enlace aparecen recollidos na Táboa 4.20.

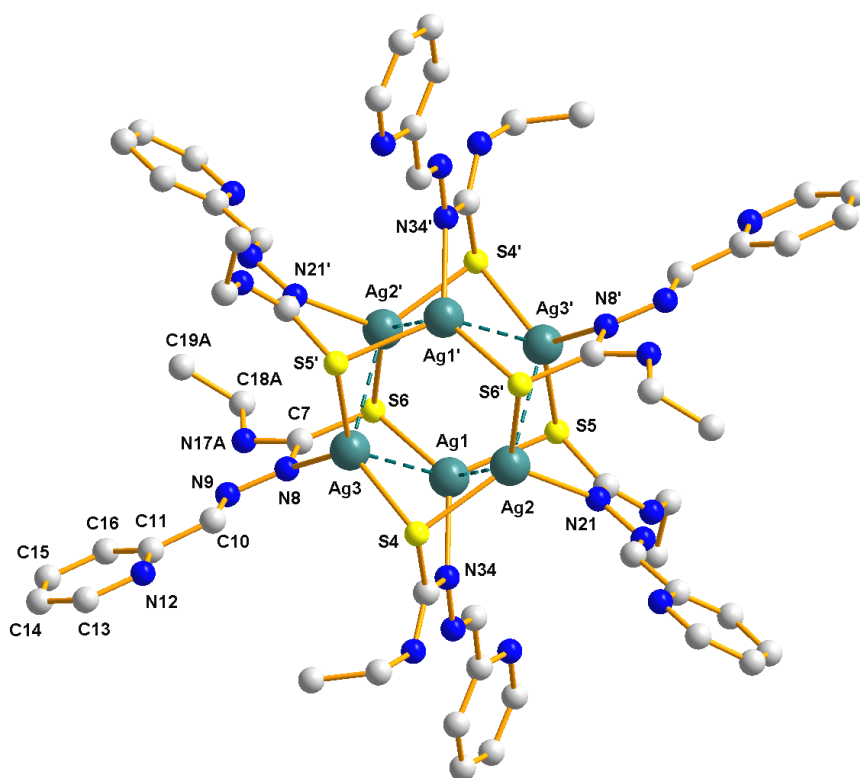


Figura 4.23: Estrutura cristalina do complexo $[\text{Ag}_6(\text{PCAEt})_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

A estrutura cristalina amósanos un complexo hexanuclear neutro de Ag(I) solvatado por unha molécula de acetonitrilo. O hexámero de prata está constituído por seis moléculas de ligando monodesprotonado $[\text{PCAEt}]^-$ que se coordinan a través dun sistema $[\text{NS}]$ dador a seis ións metálicos. Cada ligando compórtase como monoaniónico e bidentado coordinando a tres centros metálicos diferentes: o átomo de nitróxeno hidracídico coordina a un átomo de prata mentres que o átomo de xofre establece unha ponte μ_2 -tiolato entre outros dous átomos metálicos, dando lugar á autoensamblaxe dun clúster cun *core* central do tipo Ag_6S_6 .

O entorno de coordinación de cada centro metálico está constituído por un sistema [NSS] de átomos doadores, cada un dos cales pertence a un ligando diferente. Acádase deste xeito unha xeometría de coordinación trigonal plana distorsionada habitual neste tipo de compostos.^{5, 23}

[Ag ₆ (PCAET) ₆]·CH ₃ CN			
<i>Fórmula molecular</i>	Ag ₆ C ₅₆ H ₆₉ N ₂₅ S ₆	<i>Grupo espacial</i>	P 21/c
<i>Peso molecular</i>	1931.90	<i>Z</i>	4
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	<i>μ/mm⁻¹</i>	1.715
<i>a/Å</i>	16.020(3)	<i>Reflexións medidas</i>	33049
<i>b/Å</i>	16.429(3)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	7868 (0.063)
<i>c/Å</i>	16.110(3)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	7868/0/473
<i>α/°</i>	90	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0403
<i>β/°</i>	114.895(3)	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	wR ₂ = 0.0664
<i>γ/°</i>	90		R ₁ = 0.1114
<i>Volume/Å³</i>	3846.1(12)		wR ₂ = 0.0914
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.676, -0.817

Táboa 4.19: Datos cristalográficos do complexo [Ag₆(PCAET)₆]·CH₃CN.

Os seis átomos de prata dispóñense formando un octaedro distorsionado Ag₆ coas caras enfrontadas ós ligandos coordinados. As distancias intermetálicas Ag...Ag situadas nas aristas do octaedro son diferentes, tal como se amosa na Figura 4.24. As distancias máis curtas establécense nas aristas non ponteadas polo xofre μ₂-tiolato [Ag1-Ag2 2.99 Å, Ag2-Ag3' 3.02 Å e Ag1-Ag3 2.97 Å]. Estas distancias, semellantes ás atopadas noutros clústers derivados de tiosemicarbazonas,^{5, 23} son lixeiramente maiores que a distancia interatómica na prata metálica (2.88 Å)³⁹ e máis pequenas que a suma do radio de Van der Waals para átomos de prata (3.44 Å),²⁸ o que pon de manifesto a existencia de interaccións febles metal-metal no complexo. Tendo isto en conta, poderíase considerar que cada átomo de prata atópase nun entorno [NS₂Ag₂]. Por outro lado, as aristas ponteadas posúen distancias máis longas [Ag1'-Ag3 3.69 Å, Ag1'-Ag2 3.52 Å e Ag2-Ag3 3.50 Å] que a citada suma do radio de Van der Waals. Tanto estas distancias como os ángulos Ag-Ag-Ag, con valores comprendidos no intervalo 71-76°, dan conta da distorsión do octaedro Ag₆ con respecto á xeometría ideal.

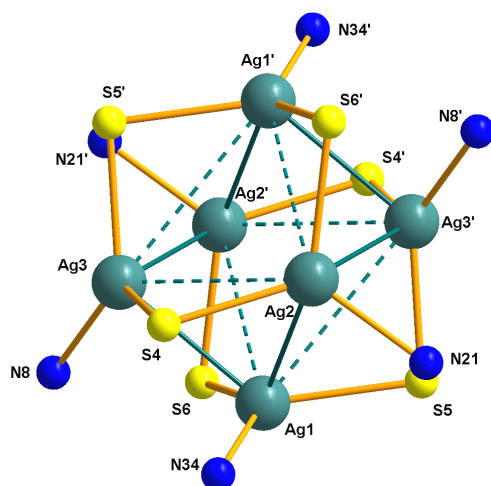


Figura 4.24: Representación do *core* octaédrico distorsionado Ag_6 e do entorno de coordinación dos ións Ag(I) .

A distribución das distancias Ag-Ag é oposta á atopada noutros clústers tetranucleares *bishelicoidais* de Ag(I) derivados de tiosemicarbazonas pentadentadas estudados polo noso grupo de investigación^{5, 18} (ver no apartado 4.3.2.2.3). Nestes helicatos clúster nos que os ligandos tiosemicarbazona presentan un espaciador 2,6-diacetilpiridina ou 2,6-diacetilbenceno, as distancias máis curtas atópanse na aristas ponteadas do *core* tetraédrico Ag_4 mentres que no presente complexo con *core* Ag_6 , as menores distancias correspóndense coas aristas non ponteadas.

A formación deste composto hexanuclear de prata da lugar a dous metalaciclos de seis membros Ag_3S_3 con conformación tipo *silla* [$\text{Ag1}'\text{-S5}'\text{-Ag3-S4-Ag2-S6}'$] e [$\text{Ag1-S5-Ag3}'\text{-S4}'\text{-Ag2-S6}$]. As distancias Ag-S dentro de cada anel son lixeiramente diferentes, obténdose valores que varían desde 2.47 ata 2.53 Å, o que implica unha certa asimetría nas pontes tiolato e, polo tanto, no clúster.

As distancias Ag-S e Ag-N neste complexo son da orde das atopadas noutros complexos hexanucleares de Ag(I) derivados de ligandos N, S dadores.^{23, 40} As restantes distancias pertencentes ós ligandos coordinados posúen valores habituais en complexos de Ag(I) derivados de tiosemicarbazona^{5, 18} (ver apartado 4.3.2.2.3).

[Ag ₆ (PCAET) ₆]·CH ₃ CN			
Ag1-N34	2.235(5)	Ag1-Ag3	2.9725(8)
Ag2-N21	2.254(5)	Ag1-Ag2	2.9977(9)
Ag3-N8	2.251(6)	Ag2-Ag3'	3.0252(8)
Ag1-S6	2.4691(18)	S6-C7	1.717(8)
Ag1-S5	2.5270(17)	C7-N17A	1.33(7)
Ag2-S6	2.4905(18)	C7-N8	1.336(9)
Ag2-S4	2.4915(18)	N8-N9	1.379(8)
Ag3-S5	2.5089(17)	N9-C10	1.265(10)
Ag3-S4	2.5131(19)		
Ag3-Ag1-Ag2	71.73(2)	Ag1-S6-Ag2'	90.32(6)
Ag1-Ag2-Ag3	75.67(2)	N8-Ag3-S5	125.16(15)
Ag1-Ag3-Ag2	71.79(2)	N8-Ag3-S4	122.64(15)
S6-Ag1-S5	107.58(6)	N34-Ag1-Ag3	88.55(13)
S6-Ag2-S4	111.66(6)	N34-Ag1-Ag2	79.92(14)
S5-Ag3-S4	108.51(6)	N21-Ag2-Ag1	85.67(13)
N34-Ag1-S6	133.00(14)	N21-Ag2-Ag3	82.17(14)
N34-Ag1-S5	115.60(13)	N8-Ag3-Ag2	85.75(17)
N21-Ag2-S6	118.36(14)	N8-Ag3-Ag1	82.30(15)
N21-Ag2-S4	123.16(14)	N9-N8-Ag3	126.9(5)
Ag2-S4-Ag3	88.68(6)	C7-N8-Ag3	118.5(5)
Ag3-S5'-Ag1'	94.38(5)	N8-C7-S6	119.7(5)

Táboa 4.20: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Ag₆(PCAET)₆]·CH₃CN.

A distorsión da xeometría de coordinación trigonal plana que posúe cada átomo de prata refléxase no valor dos ángulos cos átomos dadores. Os ángulos N-Ag-S teñen valores desde 115.6° ata 133.0° mentres que os ángulos S-Ag-S varían desde 107.6° ata 111.7°, todos eles desviados con respecto ó valor ideal de 120° para esta xeometría. Os ángulos formados polas pontes μ_2 -tiolato son indicativos da distorsión do octaedro Ag₆, xa que posúen valores diferentes entre sí [Ag2-S4-Ag3 88.68(6)°, Ag3-S5'-Ag1' 94.38(5)°, Ag1-S6-Ag2' 90.32(6)°].

As moléculas de ligando compórtanse neste complexo de xeito diferente que no complexo [Cu₂(PCAET)₂(SO₄)] comentado anteriormente, xa que no complexo hexanuclear de Ag(I) a coordinación se produce a través do átomo de xofre tiolato e do nitróxeno hidracídico, quedando o nitróxeno piridínico e o imínico afastados da esfera de coordinación do metal. Tal comportamento podería obedecer a que a coordinación do nitróxeno hidracídico permite un maior acercamento entre os centros metálicos, o que favorece a interacción metal-metal e orixina un composto termodinamicamente máis estable. No caso de que a coordinación se producira polo nitróxeno imínico os átomos de prata quedarían moito máis alonxados, e a formación do clúster sería menos favorable. Por outro lado, o anel piridina queda orientado cara ó exterior do *core*

central sen interaccionar cos metais posto que se atopa demasiado alonxado (~ 5.2 Å) para establecer interaccións de tipo secundario cos centros metálicos.

Existen na bibliografía moi poucos estudos estruturais de clústers de Ag(I) derivados de ligandos tiosemicarbazona, dous hexanucleares e catro tetranucleares (ver apartado 4.3.2.2.3). Con referencia ós hexanucleares, Dilworth *et al*²³ foron os primeiros en publicar a estrutura dun clúster hexanuclear de Ag(I) derivado dun ligando salicilaldehídotiosemicarbazona. Neste complexo de prata os ligandos tamén actuaban como bidentados [NS] dando lugar a unha estrutura denominada tipo *noría* parecida á obtida por nós neste traballo. O segundo exemplo de hexámero de prata é un complexo derivado dun ligando triazol procedente da ciclación dunha tiosemicarbazona^{40b} polo que presenta unha disposición estrutural diferente nos ligandos.

O establecemento de enlaces de hidróxeno intramoleculares entre o grupo NH tioamídico e o nitróxeno imínico nos ligandos [N17B-H17B...N9 2.34 Å; N30-H30...N22 2.29(7) Å; N43-H43...N35 2.22(6) Å] da lugar á formación de aneis quelato de cinco membros que aumentan a estabilidade do composto. A presenza dunha molécula de acetonitrilo na cela cristalina permite ademais a formación de enlaces de hidróxeno intermoleculares cun grupo NH tioamídico dunha molécula veciña [N43-H43...N50 2.42(7) Å; 1-x, 1/2+y, 1/2-z].

Finalmente, no empaquetamento cristalino obsérvanse interaccións π -stacking intermoleculares febles do tipo “*cara con cara*” entre aneis piridínicos de dúas moléculas de complexo próximas, cunha distancia curta entre centroides de 3.59 Å. Isto da lugar á formación de cadeas lineais monodimensionais de clústers [Ag₆(PCAET)₆] na dirección do eixo *c* (Figura 4.25).

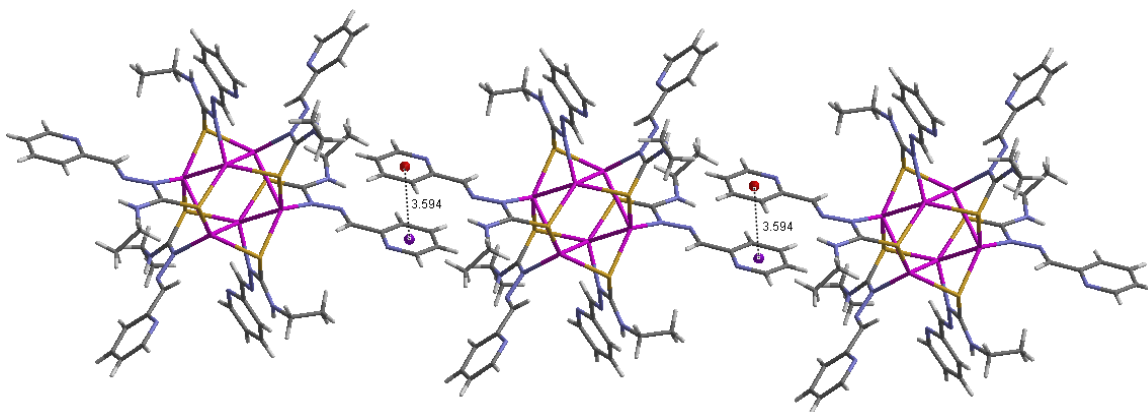


Figura 4.25: Interaccións π -stacking no complexo [Ag₆(PCAET)₆] \cdot CH₃CN.

4.2.2.2.3. Estrutura cristalina do complexo [Pb(PCAEt)₂]

A recristalización do complexo de chumbo (II), Pb(PCAEt)₂, en dimetilsulfóxido permitiunos obter cristais amarelos aptos para o seu estudo mediante difracción de raios X de monocristal. A estrutura cristalina do composto Pb(PCAEt)₂ amósase na Figura 4.26. Os datos cristalográficos máis significativos do complexo recóllense na Táboa 4.21 mentres que na Táboa 4.22 figuran as principais distancias e ángulos de enlace.

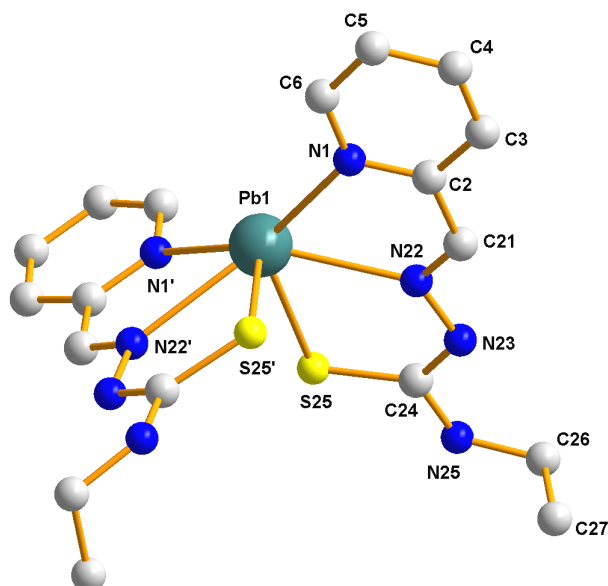


Figura 4.26: Estrutura cristalina do complexo [Pb(PCAEt)₂].

[Pb(PCAEt) ₂]			
<i>Fórmula molecular</i>	PbC ₁₈ H ₂₂ N ₈ S ₂	<i>Grupo espacial</i>	C 1 2/c 1
<i>Peso molecular</i>	621.7	<i>Z</i>	4
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	<i>μ/mm⁻¹</i>	8.009
<i>a/Å</i>	14.194(2)	<i>Reflexións medidas</i>	10551
<i>b/Å</i>	13.2451(17)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	2200 (0.116)
<i>c/Å</i>	12.1918(19)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	2200/0/139
<i>α/°</i>	90	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0625
<i>β/°</i>	109.195(7)	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	wR ₂ = 0.1556
<i>γ/°</i>	90		R ₁ = 0.0781
<i>Volume/Å³</i>	2164.6(5)		wR ₂ = 0.1650
<i>Temperatura/K</i>	100(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	5.379 , -4.992

Táboa 4.21: Datos cristalográficos do complexo [Pb(PCAEt)₂].

O complexo está constituído por moléculas discretas $\text{Pb}(\text{PCAet})_2$ nas que dúas moléculas de ligando monodesprotonado $[\text{PCAet}]^-$ se coordinan a un ión $\text{Pb}(\text{II})$ dando lugar a un complexo mononuclear neutro. As dúas unidades de ligando coordínanse ó átomo de chumbo a través dun sistema $[\text{N}_2\text{S}]$ dador constituído polos átomos de nitróxeno piridínico (N1) e imínico (N22) e polo átomo de xofre tiolato (S25), o que da lugar á formación de dous aneis quelato de cinco membros $[\text{Pb1-N22-C21-C2-N1}]$ e $[\text{Pb1-N22-N23-C24-S25}]$, que contribúen á estabilización do complexo. O átomo de chumbo atópase nun entorno hexacoordinado $[\text{N}_4\text{S}_2]$ acadándose unha xeometría de coordinación octaédrica moi distorsionada.

A xeometría dos complexos de $\text{Pb}(\text{II})$ é altamente dependente de se o par electrónico do metal é estereoquimicamente activo.^{41, 42} Para índices de coordinación baixos (2-5) o par solitario é estereoquimicamente activo e os enlaces metal-ligando distribúense de xeito desigual en torno ó centro metálico. Isto crea un oco na esfera de coordinación (presumiblemente a posición do par solitario) e da lugar a un entorno do ligando *hemidirixido*. Sen embargo, os complexos con altos índices de coordinación (9-10) adoptan unha xeometría *holodirixida*, na que os ligandos se distribúen uniformemente sobre a superficie da esfera de coordinación, cun par solitario estereoquimicamente inactivo. Para números de coordinación intermedios (6-8) a actividade estereoquímica do par solitario, e polo tanto a xeometría resultante, depende fortemente da natureza dos ligandos e dos átomos doadores. En xeral, os complexos con ligandos voluminosos que posúen átomos doadores brandos teñen un par solitario estereoquimicamente inactivo e xeometrías *holodirixidas*.⁴³ Pola contra, noutros estudos sobre complexos de chumbo(II) con ligandos aromáticos destacáronse as dificultades de determinar a presenza dun par solitario estereoquimicamente activo.⁴⁴

A considerable distorsión da xeometría no complexo $[\text{Pb}(\text{PCAet})_2]$ débese principalmente á presenza do par electrónico solitario do chumbo, o cal xera un oco no entorno coordinativo. A existencia deste oco é consistente cunha estrutura *hemidirixida* dacordo coa terminoloxía de Shimony,⁴¹ e polo tanto o par electrónico solitario actúa como estereoquimicamente activo. Tendo isto en conta, a xeometría de coordinación podería tamén considerarse como bipiramidal pentagonal distorsionada coas posicións ecuatoriais ocupadas polo sistema dador $[\text{N}_2\text{S}]$ dunha unidade de ligando e os átomos de nitróxeno piridínico (N1) e imínico (N22) da segunda unidade de ligando. Unha das posicións axiais estaría ocupada polo átomo de xofre (S25') da segunda molécula de ligando mentres que na segunda posición axial atoparíase o par solitario. Esta distorsión vese claramente nos ángulos formados entre o átomo de

chumbo e os átomos dadores do ligando tiosemicarbazona. Tres dos ángulos formados polo ión Pb(II) e átomos ecuatoriais adxacentes, N1-Pb1-N22, N1'-Pb1-S25 e N22-Pb1-S25, son máis pequenos que o valor ideal para unha coordinación bipiramidal pentagonal (72°) con valores entre 60.5° e 71.4°. Os dous ángulos restantes N1-Pb1-N1' e N22'-Pb1-S25 son 153.2° e 79.3°, respectivamente. A distorsión do poliedro está ademais reforzada pola desviación da planaridade dos átomos dadores do ligando e do átomo de chumbo, atopándose o átomo de chumbo 0.3110 Å sobre o plano [N₃S] definido polos átomos N1, N22, N1' e S25.

Recentemente, o noso grupo de investigación ten publicado o primeiro exemplo dun complexo de Pb(II) derivado dun ligando pentadentado tiosemicarbazona^{6a} que amosa unha coordinación plana pentagonal distorsionada. Unha estrutura semellante foi posteriormente publicada polo grupo de Casas *et al.*⁴⁵ Nos citados complexos, as posicións ecuatoriais están ocupadas polo sistema [N₃S₂] dador do ligando e a posición apical está ocupada polo par solitario do átomo de chumbo. Esta situación presenta diferencias e analoxías coa estrutura do complexo Pb(PCAET)₂. Aínda que nos dous casos o par solitario do átomo de chumbo ocupa unha posición apical, o xeito en que se produce a coordinación en ámbolos dous complexos é diferente ó tratarse de ligandos de diferente denticidade. Máis recentemente, o noso grupo de investigación publicou outros dous complexos de Pb(II) derivados dun ligando hidrazona pentadentado que mostran unha xeometría de coordinación bipiramidal pentagonal análoga á que posúe o complexo Pb(PCAET)₂ considerando a presenza do par solitario no entorno do metal.⁴⁶

[Pb(PCAET) ₂]			
Pb1-N22	2.634(7)	N22-N23	1.399(10)
Pb1-N1	2.857(7)	N23-C24	1.329(10)
Pb1-S25	2.707(2)	C24-N25	1.348(10)
N1-C2	1.336(14)	C24-S25	1.728(9)
N1-C6	1.357(10)	N25-C26	1.459(11)
C21-N22	1.268(11)		
N1-Pb1-N1'	153.20(19)	N1-Pb1-N22'	133.6(2)
N1-Pb1-N22	60.5(2)	S25-Pb1-S25'	98.04(9)
S25-Pb1-N1	128.47(15)	C21-N22-Pb1	123.2(6)
N1'-Pb1-S25	71.45(15)	N23-N22-Pb1	124.3(5)
N22-Pb1-N22'	129.3(3)	C24-S25-Pb1	104.8(3)
N22-Pb1-S25	67.95(15)	C21-N22-N23	112.5(7)
N22'-Pb1-S25	79.29(14)	N23-C24-N25	115.2(8)
N22'-Pb1-S25'	67.95(15)	N23-C24-S25	128.7(6)

Táboa 4.22: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Pb(PCAET)₂].

As distancias de enlace Pb-N e Pb-S son da orde das atopadas no complexo de Pb(II) derivado dun ligando pentadentado tiosemicarbazona^{6a} pero maiores que o rango de distancias propostas por Hancock⁴² (2.37-2.56 Å) para complexos de chumbo(II) con par solitario estereoquimicamente activo e índice de coordinación menor de oito.

Por último, obsérvanse interaccións de enlace de hidróxeno intermoleculares entre os grupos NH tioamídicos dunha molécula e os átomos de xofre tiolato coordinados de moléculas de complexo próximas [N25-H25...S25 2.83(9) Å; 1/2-x, 1/2-y, -z], o que favorece a existencia dunha elevada ordenación do complexo na cela cristalina.

4.2.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos complexos metálicos realizáronse con pastilla de KBr. Na Táboa 4.23 recóllense as bandas máis significativas obtidas dos espectros do ligando e dos complexos derivados. Como exemplo, o espectro IV do complexo Cu(PCAET)₂·4H₂O amósase na Figura 4.27. A asignación das bandas realizouse segundo a bibliografía consultada²⁰ e a nosa experiencia previa.^{5, 6, 18, 19c}

Composto	O-H/ N-H	C=N + C-N	CS	N-N
HPCAEt	-/ 3285 f, 3136 m	1587 m, 1538 f	1091 m, 803 m	1059 m
Mn(PCAET) ₂ ·H ₂ O	3435 d/ 3274 m	1601 m, 1525 m	1092 d, 780 d	1047 d
Fe(PCAET) ₂ ·1.5H ₂ O	3420 d/ 3225 m	1596 d, 1529 m	1091 m, 819 d	1049 d
Co(PCAET) ₂ ·3H ₂ O	3404 m/ 3204 m	1576 d, 1508 f	1102 m, 800 d	1052 d
Ni(PCAET) ₂ ·0.5CH ₃ CN	-/ 3246 m	1600 m, 1509 f	1097 m, 798 d	1049 d
Cu(PCAET) ₂ ·4H ₂ O	3437 m/ 3358m, 3252 m	1585 m, 1536 f	1093 m, 800 d	1063 d
[Cu ₂ (PCAET) ₂ (SO ₄)]	-/ 3213 m	1565 d, 1543 m	1099 m, 824 md	1039 d
[Ag ₆ (PCAET) ₆]·3H ₂ O	3423 m/ 3351 d	1585 m, 1526 f	1090 m, 799 d	1061 m
Zn(PCAET) ₂	-/ 3238 f	1599 m, 1534 m	1098 m, 806 md	1051 m
Cd(PCAET) ₂	-/ 3281 f	1597 d, 1525 m	1091 d, 814 md	1047 d
Pb(PCAET) ₂	-/ 3332 m	1583 m, 1538 m	1079 m, 800 d	1051 m

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 4.23: Bandas de vibración (**v**, cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de HPCAET.

Do estudo comparativo entre os espectros do ligando libre HPCAET e os seus complexos metálicos derivados, podemos destacar:

- A presenza de moléculas de auga de solvatación ou coordinación nos complexos de Mn, Fe, Co, Cu e Ag confirmouse coa aparición dunha banda de intensidade media en torno a 3400 cm^{-1} .

- A banda que aparece no ligando libre en torno a 3140 cm^{-1} , asignable ós grupos NH, desaparece nos espectros dos complexos, o que confirma a natureza monodesprotonada do ligando nos mesmos. Por outro lado, a banda a 3285 cm^{-1} desprázase en xeral a números de onda menores, probablemente como consecuencia da formación de enlaces de hidróxeno intra- ou intermoleculares nos que interveñen os NH tioamídicos.

- O desprazamento das bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{S})$ en tódolos complexos é indicativo da coordinación do ligando ós centros metálicos a través do nitróxeno imínico, do xofre tiolato e nalgúns dos casos tamén a través do nitróxeno piridínico, tal como se observou nos complexos estudados por difracción de raios X. Ademais a banda asignable ó enlace N-N desprázase en xeral a de números de onda menores, como consecuencia da coordinación do nitróxeno imínico.

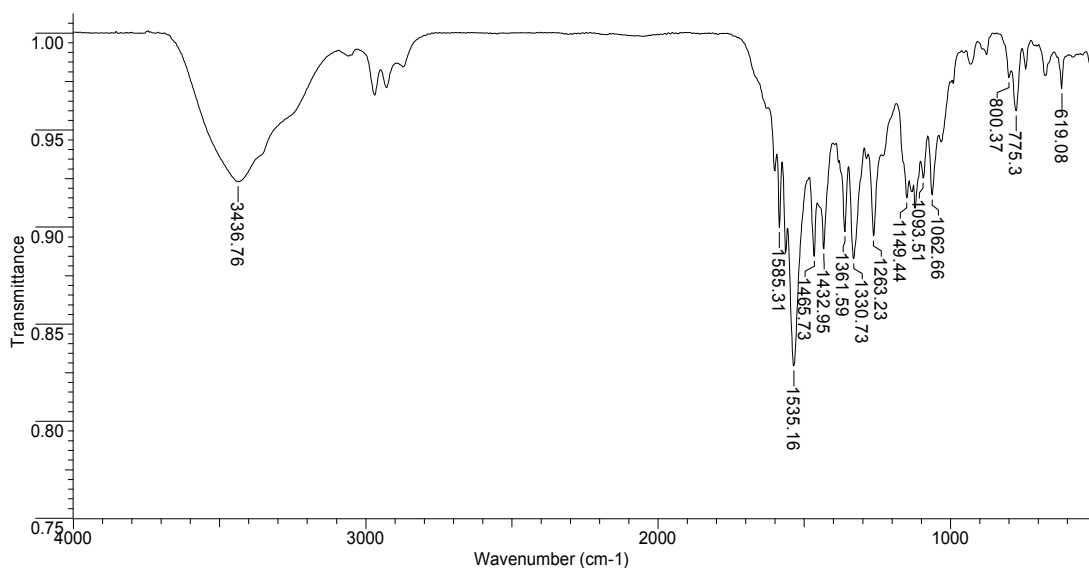


Figura 4.27: Espectro infravermello do complexo $\text{Cu}(\text{PCAET})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- A coordinación do ión sulfato de xeito bidentado no complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAET})_2(\text{SO}_4)]$ vese reflectido nas bandas características que se observan no seu espectro infravermello [$\nu(\text{S}-\text{O})$: 1153 (m) , 1114 (f) , 1051 (d) , 997 (m) , 627 (d) , 614 (d) , $592\text{ (d)}\text{ cm}^{-1}$].

4.2.2.4. Medidas de momentos magnéticos

Os valores dos momentos magnéticos experimentais obtidos para os complexos paramagnéticos derivados do ligando HPCAet recóllense na Táboa 4.24.

Complexo	μ_{exp} (M. B.)	Complexo	μ_{exp} (M. B.)
Mn(PCAEt) ₂ ·H ₂ O	6.1	Ni(PCAEt) ₂ ·0.5CH ₃ CN	3.1
Fe(PCAEt) ₂ ·1.5H ₂ O	5.4	Cu(PCAEt) ₂ ·4H ₂ O	2.1
Co(PCAEt) ₂ ·3H ₂ O	4.2	[Cu ₂ (PCAEt) ₂ (SO ₄)]	2.3

Táboa 4.24: Momentos magnéticos dos complexos derivados de HPCAet.

Os momentos magnéticos medidos a temperatura ambiente dos complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) presentan valores habituais de sistemas paramagnéticos de alto espín⁴⁷ cos ións metálicos en estado de oxidación 2+. Estes resultados son consistentes coas estequiometrías ML₂ propostas a partir dos resultados analíticos. Por outro lado, os valores próximos a cero que presentan os complexos de Ag(I), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) son os esperados para sistemas diamagnéticos.^{5, 6a, 46}

O momento magnético do complexo [Cu₂(PCAEt)₂(SO₄)] é indicativo de que non existe interacción apreciable entre os dous ións metálicos.

4.2.2.5. Medidas de conductividade molar

As medidas de conductividade molar dos complexos metálicos realizáronse utilizando DMF como disolvente. Os valores de conductividade obtidos varían dentro do intervalo 1.4-11.3 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, correspondendo a compostos non electrolitos. Estes valores indican que as cargas dos ións metálicos nos complexos foron compensadas co ligando desprotonado e coa coordinación adicional do ión sulfato no caso do complexo [Cu₂(PCAEt)₂(SO₄)]. Deste xeito confírmanse os resultados obtidos coas restantes técnicas de caracterización.

4.2.2.6. Espectrometría de masas

Os complexos foron caracterizados mediante a técnica de electrospray de ión positivo (ESI+). Os sinais máis significativos dos espectros dos complexos recóllense na Táboa 4.25 e, a modo de exemplo, na Figura 4.28 amósase o espectro ESI+ do complexo [Ag₆(PCAEt)₆]·3H₂O.

Complexo	m/z [M] ⁺
Mn(PCAet) ₂ ·H ₂ O	470.2 [ML ₂ +H] ⁺
Fe(PCAet) ₂ ·1.5H ₂ O	470.2 [ML ₂ +H] ⁺
Co(PCAet) ₂ ·3H ₂ O	473.2 [ML ₂ +H] ⁺
Ni(PCAet) ₂ ·0.5CH ₃ CN	473.2 [ML ₂ +H] ⁺
Cu(PCAet) ₂ ·4H ₂ O	269.9 [ML+H] ⁺ ; 477.6 [ML ₂ +H] ⁺ ; 539.6 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
[Cu ₂ (PCAet) ₂ (SO ₄)]	541.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ ; 640.4 [M ₂ L ₂ (SO ₄)+H] ⁺
[Ag ₆ (PCAet) ₆]·3H ₂ O	314.9 [ML+H] ⁺ ; 630.9 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ ; 946.9 [M ₃ L ₃ +H] ⁺ ; 1052.8 [M ₄ L ₃ +H] ⁺ ; 1368.8 [M ₅ L ₄ +H] ⁺ ; 1682.8 [M ₆ L ₅] ⁺
Zn(PCAet) ₂	479.2 [ML ₂ +H] ⁺
Cd(PCAet) ₂	527.2 [ML ₂ +H] ⁺
Pb(PCAet) ₂	623.4 [ML ₂ +2H] ⁺

Táboa 4.25: Sinais dos espectros ESI⁺ dos complexos derivados de HPCAet.

Nos espectros dos complexos de HPCAet cos metais divalentes Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd e Pb obsérvase o sinal do ión molecular [ML₂+H]⁺, confirmándose a formación de especies monómeras. En cambio, para os complexos de Cu(II) e Ag(I) aparecen sinais de especies de maior nuclearidade (M₂L₂, M₃L₃, ..., etc). Estes sinais confirman a natureza polinuclear dos complexos [Cu₂(PCAet)₂(SO₄)] e [Ag₆(PCAet)₆]·3H₂O, mentres que no complexo Cu(PCAet)₂·4H₂O poderían proceder de procesos de recombinación molecular. O estudo por DRX de monocristal confirmounos o carácter hexanuclear do complexo de Ag(I).

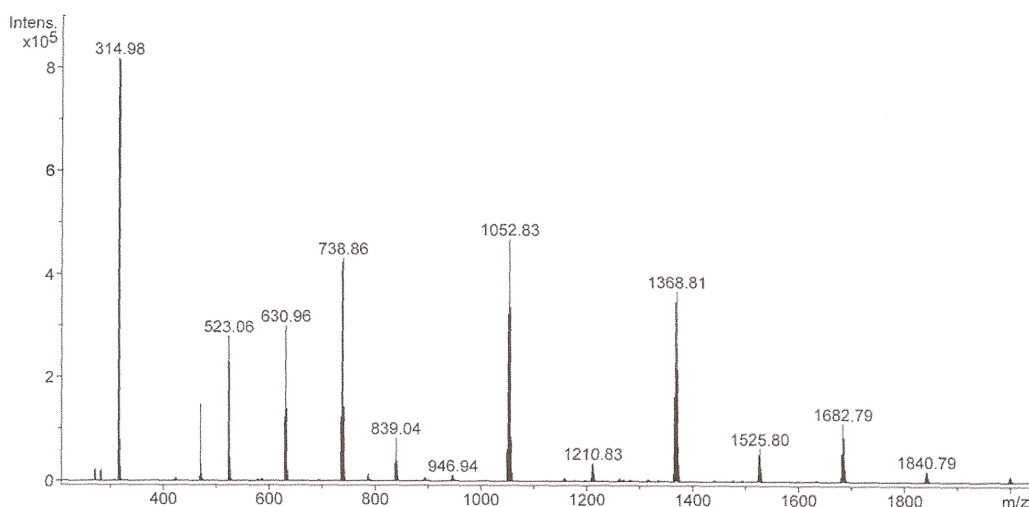


Figura 4.28: Espectro de masas ESI⁺ do complexo [Ag₆(PCAet)₆]·3H₂O.

4.2.2.7. Espectroscopia de RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos diamagnéticos rexistráronse a temperatura ambiente utilizando DMSO- d_6 como disolvente. Na Figura 4.29 amosamos a superposición das zonas aromáticas do ligando libre e dos complexos metálicos, así como a correspondente asignación dos sinais.

Do estudo comparativo entre os espectros de RMN de ^1H do ligando libre e dos complexos metálicos podemos salientar as seguintes observacións:

- O sinal do grupo NH hidracídico (H_1), que aparece a 11.6 ppm no ligando libre, non aparece nos espectros dos complexos. Isto é indicativo de que o ligando se coordina ós ións metálicos na súa forma monoaniónica $[\text{PCAEt}]^-$.

- O sinal do grupo NH tioamídico (H_2) experimenta un ensanchamento nos complexos de Zn, Cd e Pb, así como un considerable desprazamento a campo alto en tódolos complexos. Este feito xa se observou con anterioridade noutros complexos derivados de tiosemicarbazonas^{6, 18} e podería ser resultado do establecemento de enlaces de hidróxeno en disolución.

- A coordinación ós centros metálicos tamén produce un desapantallamento do protón imínico (H_5) en tódolos complexos, aparecendo como un singlete ancho nos complexos de Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

- Os protóns aromáticos H_6 e H_7 experimentan un lixeiro desprazamento con respecto ó ligando libre. En cambio, os protóns H_3 e H_4 vense máis afectados: H_4 desprázase a campo alto en tódolos complexos, mentres que H_3 o fai a campo alto nos complexos de cinc e cadmio e lixeiramente a campo baixo no complexo de chumbo.

- Os sinais correspondentes ós protóns alifáticos apenas se ven afectados pola coordinación, experimentando un leve desprazamento a campo alto en comparación cos sinais do ligando libre.

- No espectro do complexo de Pb(II) obsérvanse sinais de pequena intensidade (entre 8.2 e 7.2 ppm) que poderían proceder dun equilibrio entre diferentes especies en disolución, sendo unha destas especies minoritaria.

- O comportamento do complexo de Ag(I) en disolución é diferente ó dos restantes metais, tal como se pode observar no seu espectro. Os protóns do anel piridina H_3 , H_4 , H_6 e H_7 e o protón imínico H_5 experimentan desprazamentos menos significativos que no caso dos outros complexos. Este comportamento débese a que no complexo de Ag(I) os átomos de nitróxeno piridínico e imínico non se coordinan ó ión metálico, tal como se mostrou no apartado de difracción de raios X. Todo isto parece indicar que o complexo de Ag(I) mantén a súa natureza hexanuclear en disolución.

Por outro lado, cabe esperar que os complexos de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) sexan isoestruturais en disolución debido ás similitudes no comportamento que presentan os seus espectros de RMN de ^1H .

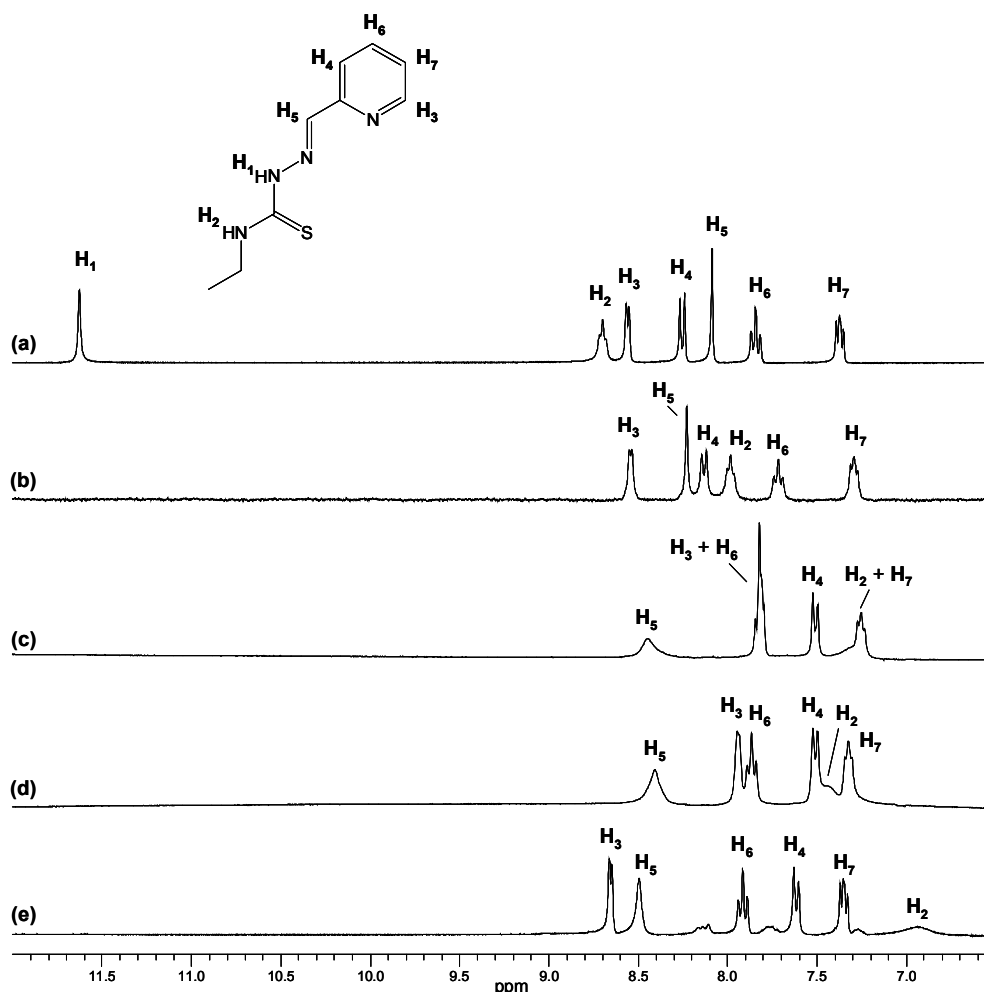


Figura 4.29: Superposición das zonas aromáticas do ligando HPCAet (a) e dos complexos $[\text{Ag}_6(\text{PCAEt})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Zn}(\text{PCAEt})_2$ (c), $\text{Cd}(\text{PCAEt})_2$ (d) e $\text{Pb}(\text{PCAEt})_2$ (e).

$[\text{Ag}_6(\text{PCAEt})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: δ 8.54 (d, 1H, $J = 4.4$ Hz), 8.23 (s, 1H), 8.13 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.98 (t, 1H, $J = 5.6$ Hz), 7.72 (td, 1H, $J_1 = 7.9$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz), 7.29 (dd, 1H, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz), 3.50 (m, 2H), 0.92 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz) ppm.

$\text{Zn}(\text{PCAEt})_2$: δ 8.45 (s, 1H), 7.86-7.78 (m, 2H), 7.51 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.40-7.20 (m, 2H), 3.49 (m, 2H), 1.11 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz) ppm.

$\text{Cd}(\text{PCAEt})_2$: δ 8.40 (s, 1H), 7.94 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz), 7.87 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.51 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.44 (s, 1H), 7.33 (t, 1H, $J = 5.9$ Hz), 3.44 (m, 2H), 1.14 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz) ppm.

Pb(PCAet)₂: δ 8.65 (d, 1H, J = 4.1 Hz), 8.49 (s, 1H), 7.91 (td, 1H, J₁ = 7.9 Hz, J₂ = 1.2 Hz), 7.61 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.35 (dd, 1H, J₁ = 7.3 Hz, J₂ = 5.0 Hz), 6.94 (s, 1H), 3.28 (q, 2H, J = 7.0 Hz), 1.05 (t, 3H, J = 7.1 Hz) ppm.

4.2.3. Aspectos salientables da química de coordinación de HPCAet

- ♦ A partir do ligando HPCAet obtivéronse e caracterizáronse complexos neutros de estequiometría ML₂ cos ións metálicos en estado de oxidación 2+ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb) e o ligando na súa forma monoaniónica [PCAet]⁻. O complexo de Ag(I) posúe unha estequiometría do tipo Ag₆L₆.
- ♦ Mediante difracción de raios X de monocristal obtivéronse as estruturas cristalinas dos complexos [Cu₂(PCAet)₂(SO₄)], [Ag₆(PCAet)₆]⁺·CH₃CN e [Pb(PCAet)₂]. Nos complexos de Cu(II) e Pb(II) o ligando monodesprotonado compórtase como tridentado [NNS] utilizando os átomos de nitróxeno piridínico, imínico e o xofre tiolato. En cambio, no complexo de prata o ligando compórtase como bidentado [NS] utilizando o átomo de nitróxeno hidracídico e o átomo de xofre tiolato.
- ♦ O ión sulfato presente no complexo dimérico [Cu₂(PCAet)₂(SO₄)] provén dun proceso de desulfuración do ligando tiosemicarbazona. O grupo sulfato actúa como ligando bidentado ponte entre os dous ións metálicos e establece unha rede de enlaces de hidróxeno intermoleculares que inducen un empacotamento tridimensional con cavidades ou canais circulares.
- ♦ O hexámero de prata, [Ag₆(PCAet)₆]⁺·CH₃CN, é un dos poucos exemplos caracterizados estruturalmente de complexos hexanucleares de Ag(I) derivados de tiosemicarbazona. O diferente comportamento coordinativo do ligando coa prata(I) con respecto ós metais divalentes da constancia da influencia que ten a natureza do metal na estrutura do complexo formado.
- ♦ O complexo de chumbo [Pb(PCAet)₂] é un novo exemplo de complexo de Pb(II) derivado de tiosemicarbazona, no que o par inerte se comporta como estereoquimicamente activo.
- ♦ Tódalas técnicas de caracterización parecen indicar que os complexos dos metais divalentes posúen unha estrutura monómera [M(PCAet)₂] semellante á que presenta o complexo de chumbo estruturalmente caracterizado.

4.3. Síntese e caracterización dos complexos metálicos derivados de H_2DABEt

Os complexos metálicos neutros derivados do ligando H_2DABEt (Figura 4.30) obtivéronse empregando a síntese electroquímica. Tódalas técnicas, en estado sólido e en disolución, dan conta da súa formación e pureza.

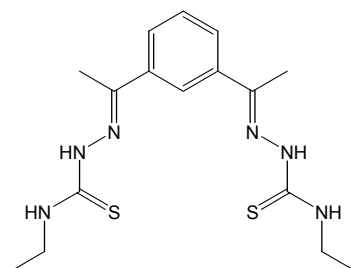


Figura 4.30: Ligando H_2DABEt .

4.3.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos

Mediante un procedemento electroquímico sintetizáronse os complexos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) derivados do ligando simétrico H_2DABEt .

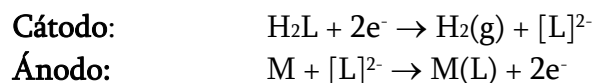
Tódolos complexos metálicos foron obtidos con alta pureza e rendemento exceptuando os complexos de Mn(II), Fe(II) e Sn(II), casos nos que as técnicas de caracterización non permitiron confirmar a súa formación. Debemos sinalar que durante a síntese electroquímica dos complexos de manganeso(II) e ferro(II) o electrodo de platino recubríase dunha capa de óxido, o que puido dificultar a formación destes compostos.

Para levar a cabo a síntese electroquímica, disolveuse inicialmente o ligando quentando levemente debido á súa parcial solubilidade en acetonitrilo. As sínteses realizáronse cunha intensidade de corrente de 10 mA e con valores de potencial entre 15 e 23 V, burbulleando a cela con N_2 durante o tempo de síntese. As condicións experimentais baixo as que se realizaron as sínteses dos complexos neutros recóllense na Táboa 4.26.

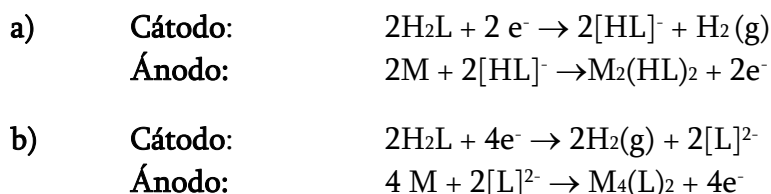
Metal	H ₂ DABEt (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.4	-
Fe	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.4	-
Co	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.5	57
Ni	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.5	64
Cu	0.1	acetonitrilo	10	1.47	1.0	51
Ag	0.1	acetonitrilo	10	1.47	1.0	56
Zn	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.5	49
Cd	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.5	75
Sn	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.6	-
Pb	0.1	acetonitrilo	10	1.47	0.5	79

Táboa 4.26: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos con H₂DABEt.

No caso dos complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II), as eficiencias electrónicas das celas posúen valores próximos a 0.5 mol·F⁻¹, do que se deduce o seguinte mecanismo:



Nos complexos de Cu(I) e Ag(I) só está implicado un electrón por cada átomo metálico, o que concorda co valor de eficiencia de cela próxima a 1 mol·F⁻¹. Podemos propor dous mecanismos diferentes en función de que teña lugar a monodesprotonación ou bidesprotonación do ligando:



Os resultados obtidos indican que o método electroquímico é axeitado para a desprotonación do ligando e a formación de complexos de metais divalentes con fórmula estequiométrica ML. Cos ións Cu(I) e Ag(I) poderíamos obter compostos con estequiometría M₂(HL)₂ ou M₄(L)₂, en función do grao de desprotonación do ligando.

4.3.2. Caracterización dos complexos derivados de H₂DABEt

Unha vez illados os complexos metálicos derivados de H₂DABEt, estes foron caracterizados mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución. Estas técnicas confirmaron a formación e pureza de tódolos complexos metálicos excepto os derivados de Mn(II), Fe(II) e Sn(II).

A continuación sinalaremos as propiedades físicas máis significativas destes complexos e comentaremos os resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterización.

4.3.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Os resultados obtidos mediante análise elemental e as estequiometrías correspondentes ós complexos metálicos derivados de H₂DABEt recóllense na Táboa 4.27.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Co ₂ (DABEt) ₂ ·4H ₂ O	42.3 (42.0)	5.8 (5.7)	17.5 (18.4)	13.3 (14.0)
Ni ₂ (DABEt) ₂ ·4H ₂ O	42.2 (42.0)	5.9 (5.7)	17.6 (18.4)	13.5 (14.0)
Cu ₄ (DABEt) ₂ ·3H ₂ O	37.0 (37.2)	4.6 (4.8)	16.5 (16.3)	11.8 (12.4)
Ag ₄ (DABEt) ₂ ·1.5H ₂ O	32.4 (32.4)	3.5 (3.9)	13.9 (14.2)	10.4 (10.8)
Zn ₂ (DABEt) ₂ ·0.5H ₂ O	44.8 (44.4)	5.4 (5.2)	19.9 (19.4)	15.1 (14.8)
Cd ₂ (DABEt) ₂ ·H ₂ O	39.7 (39.7)	4.8 (4.8)	17.2 (17.4)	13.2 (13.3)
Pb ₂ (DABEt) ₂ ·3H ₂ O	33.4 (32.2)	4.3 (4.2)	13.8 (14.1)	10.4 (10.8)

% Experimental (% teórico)

Táboa 4.27: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂DABEt.

Os datos analíticos indican que os complexos dos metais divalentes presentan fórmulas estequiométricas do tipo M₂L₂. Os complexos de Cu(I) e Ag(I) posúen estequiometrías do tipo M₄L₂, o cal concorda cos resultados obtidos previamente no noso grupo de investigación para ligandos *bis*tiosemicarbazona pentadentados que posúen un anel piridínico como espaciador.⁵ Ademais a maioría dos complexos atópanse solvatados ou coordinados por moléculas de auga. As fórmulas propostas confirmáronse cos resultados obtidos coas restantes técnicas de caracterización, incluíndo a difracción de raios X de monocristal no caso dos complexos de Co(II), Ag(I) e Zn(II).

Complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona

Na Táboa 4.28 recóllense algunhas das características dos complexos neutros obtidos por síntese electroquímica co ligando H₂DABEt.

Complexo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	Cor
Co ₂ (DABEt) ₂ ·4H ₂ O	C ₆₂ C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₄ S ₄	914.1	verde
Ni ₂ (DABEt) ₂ ·4H ₂ O	Ni ₂ C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₄ S ₄	913.6	marrón
Cu ₄ (DABEt) ₂ ·3H ₂ O	C ₁₁₄ C ₃₂ H ₅₀ N ₁₂ O ₃ S ₄	1032.3	marrón
Ag ₄ (DABEt) ₂ ·1.5H ₂ O	Ag ₄ C ₃₂ H ₄₇ N ₁₂ O _{1.5} S ₄	1182.9	amarela
Zn ₂ (DABEt) ₂ ·0.5H ₂ O	Zn ₂ C ₃₂ H ₄₅ N ₁₂ O _{0.5} S ₄	864.1	branca
Cd ₂ (DABEt) ₂ ·H ₂ O	Cd ₂ C ₃₂ H ₄₆ N ₁₂ O ₁ S ₄	967.1	branca
Pb ₂ (DABEt) ₂ ·3H ₂ O	Pb ₂ C ₃₂ H ₅₀ N ₁₂ O ₃ S ₄	1192.6	amarela

Táboa 4.28: Características dos complexos derivados de H₂DABEt.

Trátase de sólidos poeirentos que posúen altos puntos de fusión, por riba dos 300 °C. Estes compostos son estables fronte á luz e ó aire e presentan en xeral cores amarelas ou marróns, exceptuando o complexo de Co(II) de cor verde e os complexos de cinc e cadmio que resultaron ser brancos.

Os complexos derivados de H₂DABEt son en xeral solubles a temperatura ambiente en dimetilsulfóxido, excepto os complexos de Cd(II) e Pb(II) que presentaron menor solubilidade. Estes compostos son parcialmente solubles noutros disolventes polares como acetonitrilo, acetona e etanol, así como en cloroformo e diclorometano. Tódolos complexos son insolubles en auga e hexano.

4.3.2.2. Difracción de raios X de monocristal

A recristalización dos complexos de Co(II), Zn(II) e Ag(I) en diferentes disolventes permitiunos obter cristais válidos para realizar o seu estudo mediante difracción de raios X de monocristal. Debemos sinalar que nestes complexos aparece unha desorde nas cadeas etilo que foi omitida das figuras, xunto cos átomos de hidróxeno e as moléculas de disolvente de solvatación, para maior claridade nas estruturas.

Os complexos de Co(II) e Zn(II) son isoestruturais polo que realizaremos unha discusión conxunta.

4.3.2.2.1. Estruturas cristalinas dos complexos $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$

Das augas nais procedentes da síntese electroquímica do complexo de Co(II) en acetonitrilo obtivéronse cristais verdes correspondentes ó composto $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. En cambio, o complexo de Zn(II) foi recristalizado en acetona, obténdose cristais incoloros do complexo $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$.^{5b}

Ámbolos dous compostos presentan na cela cristalina unha mestura de dous isómeros de coordinación que denominaremos A e B, respectivamente. As estruturas cristalinas dos isómeros correspondentes ó complexo de cobalto aparecen representadas nas Figuras 4.31 e 4.32, mentres que os isómeros de cinc amósanse nas Figuras 4.34 e 4.35, respectivamente. Na Táboa 4.29 recóllense os datos cristalográficos máis significativos dos complexos e na Táboa 4.30 figuran as principais distancias e ángulos de enlace dos isómeros A e B de cada composto.

O complexo de cobalto é un dímero neutro de Co(II) que na cela unidade aparece como dous isómeros de coordinación solvatados por unha molécula de acetonitrilo (Figuras 4.31 e 4.32). Por outro lado, cada un destes isómeros de coordinación presenta outro isómero conformacional que se diferencia na orientación das cadeas etilo terminais. A modo de exemplo, na Figura 4.33 represéntanse os isómeros conformacionais do isómero A no complexo $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

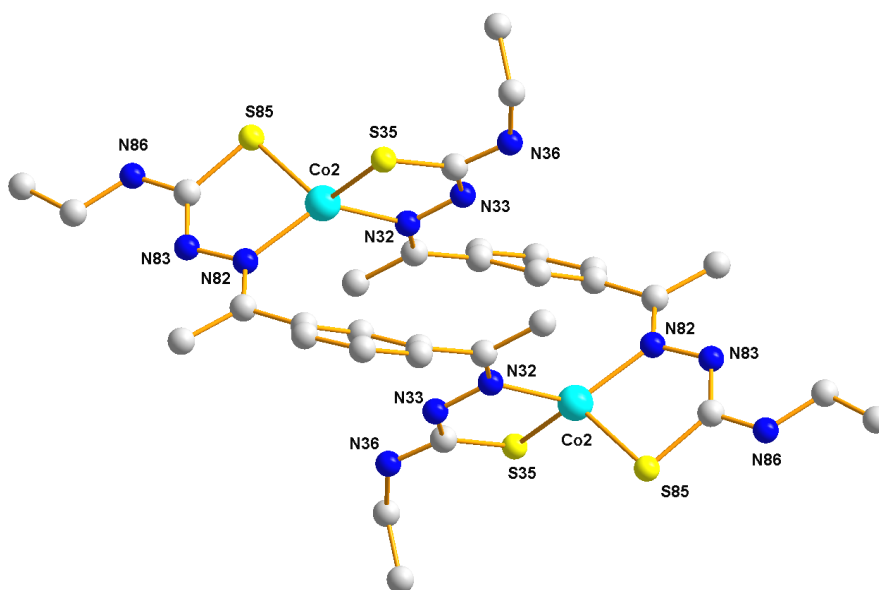


Figura 4.31: Estrutura cristalina do isómero A do complexo $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

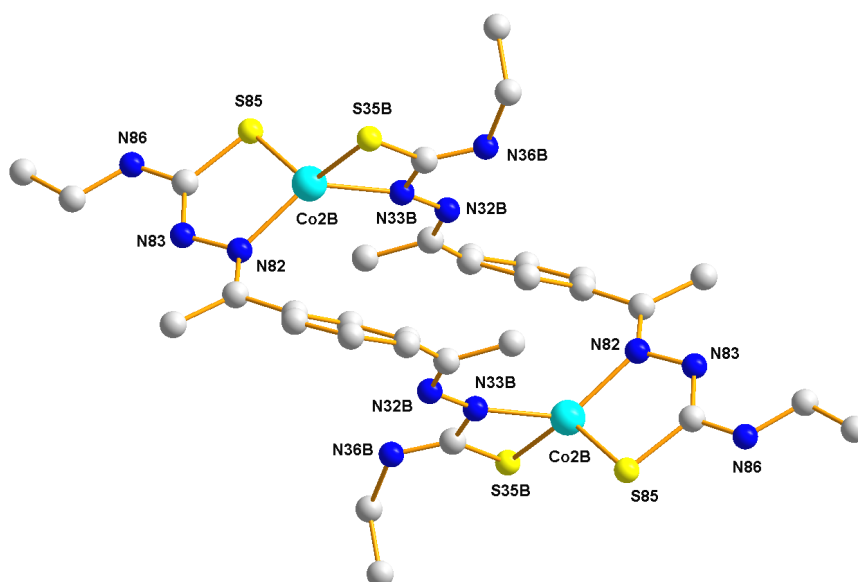


Figura 4.32: Estrutura cristalina do isómero B do complexo $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

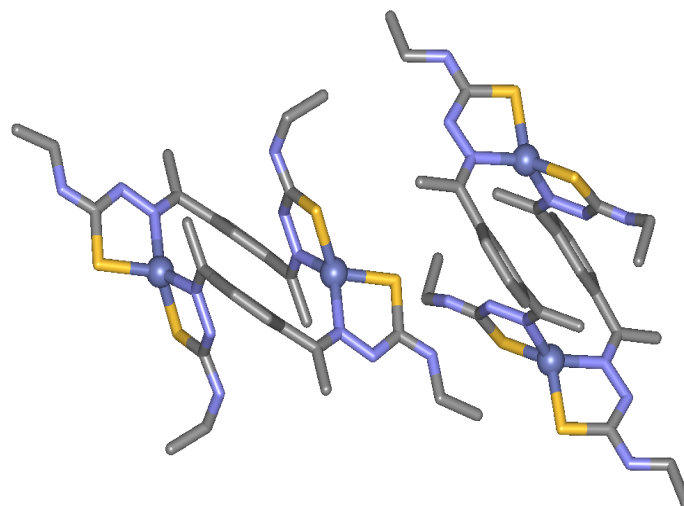


Figura 4.33: Isómeros conformacionais do isómero A do complexo $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

De xeito semellante, o complexo de cinc é un composto dímero neutro de Zn(II) que contén na súa cela elemental dous isómeros de coordinación (A e B) solvatados por unha molécula de acetona (Figuras 4.34 e 4.35).

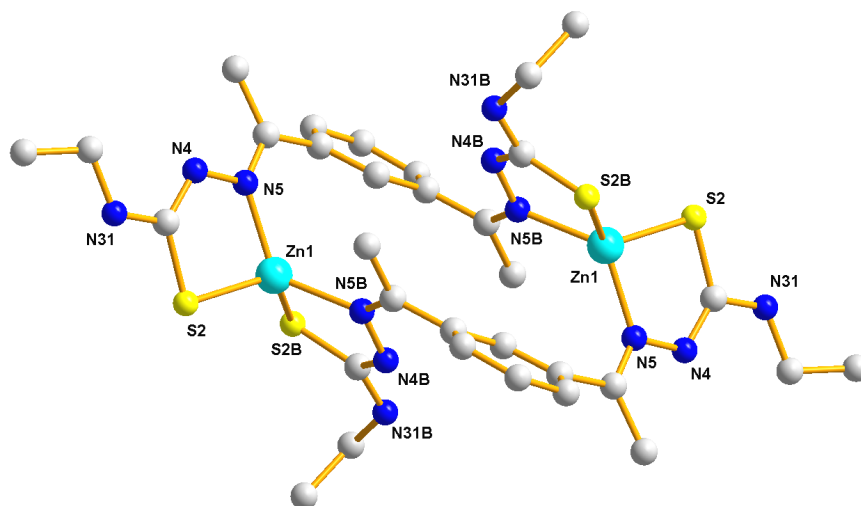


Figura 4.34: Estrutura cristalina do isómero de coordinación A do complexo $[Zn_2(DABEt)_2] \cdot 0.5CH_3COCH_3$.

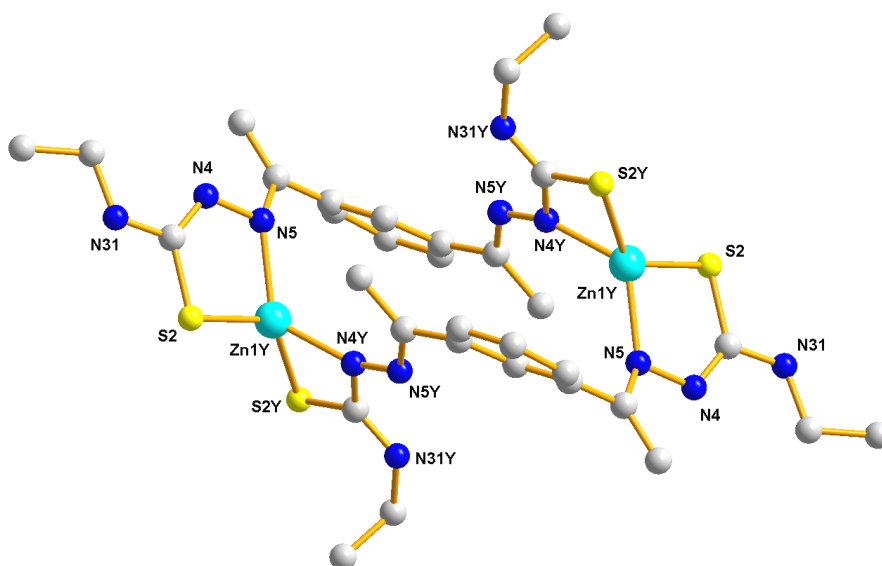


Figura 4.35: Estrutura cristalina do isómero de coordinación B do complexo $[Zn_2(DABEt)_2] \cdot 0.5CH_3COCH_3$.

Nestes complexos dímeros de cobalto e cinc, dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[DABEt]^{2-}$ coordínanse ós dous ións metálicos sen cruzarse, dispoñéndose os espaciadores aromáticos en planos paralelos. Os aneis aromáticos non están superpostos, senón que cada un deles se atopa desprazado horizontalmente con respecto ó outro unha distancia aproximada de 5.9 Å (isómero A) e 3.7 Å (isómero B)

no complexo de Co(II), mentres que no complexo de Zn(II) atópanse desprazados 6.7 Å (isómero A) e 3.8 Å (isómero B). A disposición adoptada polos ligandos da lugar a unha estrutura tipo “caixa” en ámbolos dous compostos.

Cada molécula de ligando compórtase como tetradentada [N₂S₂] coordinándose a dous centros metálicos diferentes a través do sistema [NS] dador de cada rama. Deste xeito, cada ión metálico coordínase ó sistema dador [NS] de dúas moléculas de ligando distintas acadando unha xeometría de coordinación tetraédrica distorsionada [N₂S₂].

	[Co ₂ (DABEt) ₂]·CH ₃ CN	[Zn ₂ (DABEt) ₂]·0.5CH ₃ COCH ₃
Fórmula molecular	Co ₂ C ₃₄ H ₄₇ N ₁₃ S ₄	Zn ₂ C _{33.5} H ₄₇ N ₁₂ O _{0.5} S ₄
Peso molecular	883.95	884.81
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
a/Å	11.6780(2)	11.2888(3)
b/Å	12.6479(2)	12.6737(4)
c/Å	14.2948(3)	14.7425(4)
α/°	86.6190(10)	84.596(2)
β/°	84.3870(10)	81.455(2)
γ/°	74.3150(10)	75.085(2)
Volume /Å³	2021.84(6)	2012.1(1)
Temperatura /K	100(2)	293(2)
Grupo espacial	P-1	P-1
Z	2	2
μ/mm⁻¹	1.071	1.443
Reflexións medidas	72704	54691
Reflexións independentes (R_{int})	15393 (0.0328)	11756 (0.0311)
Datos/Restricións/Parámetros	15393/6/718	11756/80/687
Índices R1, wR2 [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.1093	R ₁ = 0.0383, wR ₂ = 0.0916
Índices R1, wR2 (tódolos datos)	R ₁ = 0.0761, wR ₂ = 0.1186	R ₁ = 0.0553, wR ₂ = 0.0974
Residuos/e.Å⁻³	0.615, -0.486	1.059, -0.806

Táboa 4.29: Principais datos cristalográficos dos complexos [Co₂(DABEt)₂]·CH₃CN e [Zn₂(DABEt)₂]·0.5CH₃COCH₃.

Estes complexos non son quirais posto que ámbolos dous centros metálicos posúen configuracións absolutas opostas, dando lugar a entornos tetraédricos heteroquirais (PM ou ΔA). Tendo en conta ademais a disposición que adoptan as ramas tiosemicarbazona en torno a cada ión metálico tamén se poderían denominar estes compostos como *meso-helicoidais*⁴⁸ ou *mesocatos*.⁴⁹ Debemos sinalar que o complexo [Co₂(DABEt)₂]·CH₃CN é un dos poucos exemplos de *meso-helicatos* ou *caixas* de Co(II) estruturalmente caracterizados,⁵⁰ ademais de ser o primeiro exemplo derivado dun ligando tiosemicarbazona. En canto ó complexo de Zn(II), aínda que na bibliografía se

recollen diversos exemplos de *mesocatos* ou *caixas* de cinc,⁵¹ existen escasos exemplos de complexos de cinc(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona⁵² con este tipo de estrutura. De entre os citados, só o complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Br}_{0.49}(\text{OH})_{0.51}]_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido por Souza e colaboradores^{52a} deriva dunha *bístiosemicarbazona*, aínda que se trata dunha *caixa* con estrutura diferente á acadada no complexo $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$. A diferenza reside en que no complexo descrito por Souza^{52a} un átomo de xofre de cada ligando se comporta como ponte bidentada entre os dous ións metálicos, acadándose unha xeometría de coordinación bipiramidal pentagonal pola coordinación adicional dos contraíóns ós átomos de cinc(II).

Os isómeros A e B de cada complexo diferéncianse nos átomos que emprega cada ligando na coordinación ós centros metálicos. No caso dos isómeros A (Figuras 4.31 e 4.34) a coordinación prodúcese a través dos átomos de nitróxeno imínico e do xofre tiolato, tal como sucede habitualmente nos complexos metálicos derivados de tiosemicarbazona.¹⁸ Este modo de coordinación orixina a formación de catro aneis quelato en cada complexo que contribúen a estabilizar a súa formación. No complexo $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ orixínanse dous aneis quelato de 5 membros por cada ión metálico $[\text{Co}_2\text{-S35-C34-N33-N32}]$ e $[\text{Co}_2\text{-S85-C84-N83-N82}]$, mentres que no complexo $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$ se forman catro aneis quelato de 5 membros $[\text{Zn1-S2-C3-N4-N5}]$.

Nos isómeros B (Figuras 4.32 e 4.35) o entorno de cada metal está formado por dous sistemas [NS] dadores diferentes. Cada centro metálico está coordinado ó nitróxeno imínico e ó xofre tiolato dunha unidade de ligando, completando a súa esfera de coordinación o átomo de nitróxeno hidracídico e o xofre tiolato da segunda unidade de ligando. Esta coordinación dá lugar á formación de dous aneis quelato de 4 membros e dous aneis quelato de 5 membros en cada complexo, $[\text{Co2B-N33B-C34B-S35B}]$, $[\text{Co2B-S85-C84-N83-N82}]$, $[\text{Zn1Y-S2Y-C3Y-N4Y}]$ e $[\text{Zn1-N5-N4-C3-S2}]$, respectivamente.

A formación dos isómeros B está menos favorecida termodinamicamente que a dos isómeros A debido á tensión xerada polo anel de catro membros. Consecuentemente, obtense unha relación porcentual de isómeros na cela elemental de 69(A):31(B) no complexo de Co(II) e 79(A):21(B) no complexo de Zn(II).

As distancias de enlace Co-S nos isómeros do complexo $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ caen dentro do intervalo 2.17-2.38 Å mentres que as distancias Co-N están próximas a 2.0 Å. Nos isómeros do complexo $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$ as distancias de enlace Zn-N posúen valores no intervalo 2.01-2.12 Å mentres que as distancias Zn-S varían entre 2.14 e 2.39 Å. Tanto estes valores como os correspondentes ós enlaces imino

C=N e tiolato C-S son da orde dos atopados noutros complexos de Co(II)^{6b} e Zn(II)^{5, 6a, 53} derivados de tiosemicarbazonas.

A distancia intermetálica Co...Co no complexo [Co₂(DABEt)₂] \cdot CH₃CN, tal como era de esperar, é menor no isómero A (6.745(1) Å) que no isómero B (7.476(5) Å) debido a que no isómero B o átomo de nitróxeno hidracídico coordinado está máis afastado do espaciador que o nitróxeno imínico, o que da lugar a unha maior separación entre os dous centros metálicos. De xeito similar, o complexo [Zn₂(DABEt)₂] \cdot 0.5CH₃COCH₃ presenta unha distancia Zn...Zn no isómero A (6.915(2) Å) menor que no isómero B (7.680(2) Å). Os valores obtidos en ámbolos dous complexos son indicativos de que os centros metálicos non interaccionan entre sí.

[Co ₂ (DABEt) ₂] \cdot CH ₃ CN		[Zn ₂ (DABEt) ₂] \cdot 0.5CH ₃ COCH ₃	
Co2-N82	2.0318(17)	Zn1-N5	2.0277(19)
Co2-N32	2.0419(19)	Zn1-N5B	2.0620(19)
Co2-S35	2.2692(11)	Zn1-S2	2.3017(10)
Co2-S85	2.2781(10)	Zn1-S2B	2.2774(10)
C84-S85	1.7580(17)	S2-C3	1.760(2)
C34-S35	1.736(3)	S2B-C3B	1.740(2)
C31-N32	1.300(3)	N5-C6	1.286(4)
Co2B-N82	2.029(4)	Zn1Y-N5	2.116(6)
Co2B-N33B	1.998(6)	Zn1Y-N4Y	2.014(11)
Co2B-S35B	2.383(4)	Zn1Y-S2	2.143(5)
Co2B-S85	2.176(3)	Zn1Y-S2Y	2.391(7)
C34B-S35B	1.709(9)	S2Y-C3Y	1.712(10)
C31B-N32B	1.326(13)	N5Y-C6Y	1.327(13)
N32-Co2-S35	87.02(6)	N5-Zn1-S2	86.46(6)
N82-Co2-S85	85.33(5)	N5B-Zn1-S2B	87.11(6)
N82-Co2-N32	129.70(8)	N5-Zn1-N5B	124.51(8)
S35-Co2-S85	117.87(4)	S2B-Zn1-S2	120.47(3)
N82-Co2-S35	123.10(6)	N5B-Zn1-S2	116.88(6)
N33B-Co2B-S35B	71.5(2)	N5-Zn1-S2B	125.19(7)
N82-Co2B-S85	88.14(13)	N4Y-Zn1Y-S2Y	72.2(3)
N33B-Co2B-N82	130.4(3)	N5-Zn1Y-S2	88.5(2)
S85-Co2B-S35B	125.82(17)	N4Y-Zn1Y-N5	125.3(4)
N82-Co2B-S35B	128.47(17)	S2-Zn1Y-S2Y	127.0(2)
		N4Y-Zn1Y-S2	120.0(4)
		N5-Zn1Y-S2Y	128.6(3)

Táboa 4.30: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) nos isómeros de coordinación A e B dos complexos [Co₂(DABEt)₂] \cdot CH₃CN e [Zn₂(DABEt)₂] \cdot 0.5CH₃COCH₃.

A distorsión da xeometría de coordinación tetraédrica nos complexos de cobalto(II) e cinc(II) obsérvase nos ángulos formados polos ións metálicos e os átomos dadores dos ligandos. Nos isómeros do complexo de Co(II), os ángulos formados polo

metal e o sistema [NS] dador dun mesmo ligando varían entre 71 e 88°, desviándose con respecto á idealidade (109.5°), mentres que os outros ángulos posúen valores maiores. En canto ós isómeros do complexo de Zn(II), os ángulos N-Zn-S formados polos átomos dadores dun mesmo ligando tamén son menores que o ideal, variando entre 72° e 89°, mentres que os ángulos restantes posúen valores dentro do intervalo 116-129°.

Por último, nas celas elementais dos complexos $[\text{Co}_2(\text{DABEt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$ existe unha alta ordenación das moléculas, observándose ocos debido á estrutura tipo “caixa” de ámbolos dous complexos. O empacamento cristalino ven tamén determinado pola existencia de interaccións de enlace de hidróxeno intermoleculares. No complexo de cobalto(II), o grupo NH tioamídico establece unha rede de enlaces de hidróxeno intermoleculares interaccionando co átomo de xofre [N66-H66...S85 2.66(3) Å; -x,1-y,1-z] e co nitróxeno hidracídico [N86-H86...N63 2.23(3) Å; -x, 1-y, 1-z] do isómero máis próximo. No complexo de Zn(II) fórmanse enlaces de hidróxeno intermoleculares entre os grupos NH tioamídicos dunha molécula e os átomos de nitróxeno hidracídicos [N31-H31...N4 2.30(3) Å; -1+x, 1+y, z] e os átomos de xofre [N31B-H31B...S2 2.72(3) Å; 1+x, -1+y, z] doutras moléculas veciñas.

A ausencia dun átomo de nitróxeno no espaciador do ligando tetradentado H_2DABEt parece ser un factor clave na obtención dun complexo de Zn(II) con estrutura diferente á *bishelicoidal* obtida co ligando pentadentado $\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}}$ derivado de 2,6-diacetilpiridina.^{5, 18a} O complexo $[\text{Zn}_2(\text{L})_2]$ derivado do ligando pentadentado $\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}}$ consistía nun complexo *bishelicoidal* [6+4] no que se daban dúas xeometrías de coordinación diferentes en torno a cada centro metálico. Cada molécula de ligando bidesprotonado utilizaba o sistema dador [NS] de cada rama para coordinarse a dous ións Zn(II). Adicionalmente ámbolos dous ligandos empregaban o nitróxeno piridínico para coordinarse ó mesmo centro metálico. Obtíñase así un entorno octaédrico $[\text{N}_4\text{S}_2]$ para un dos ións Zn(II), mentres que o segundo ión metálico posuía un entorno tetraédrico $[\text{N}_2\text{S}_2]$. A coordinación dos nitróxenos piridínicos favorecía un entrecruzamento entre os ligandos xerando unha estrutura helicoidal no complexo.

En cambio, o complexo $[\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3$ é un dímero [4+4] tipo *caixa* no que cada centro metálico acada unha xeometría de coordinación tetraédrica $[\text{N}_2\text{S}_2]$ pola coordinación de dúas moléculas de ligando bidesprotonado. Neste caso as moléculas de ligando non se cruzan, dispoñéndose os espaciadores aromáticos en planos paralelos desprazados, o que da lugar a unha estrutura máis aberta e con maior

distancia intermetálica que no complexo *bishelicoidal* derivado do ligando pentadentado H_2L^{Et} .

4.3.2.2.2. Estrutura cristalina do complexo $Ag_4(DABEt)_2$ ^{5b}

Mediante a evaporación lenta das augas nais obtidas da síntese electroquímica do complexo de prata acadáronse cristais axeitados para determinar a súa estrutura, a cal se amosa na Figura 4.36. Na Táboa 4.31 indícanse os principais datos cristalográficos do complexo mentres que na Táboa 4.32 figuran as distancias e ángulos de enlace máis significativos.

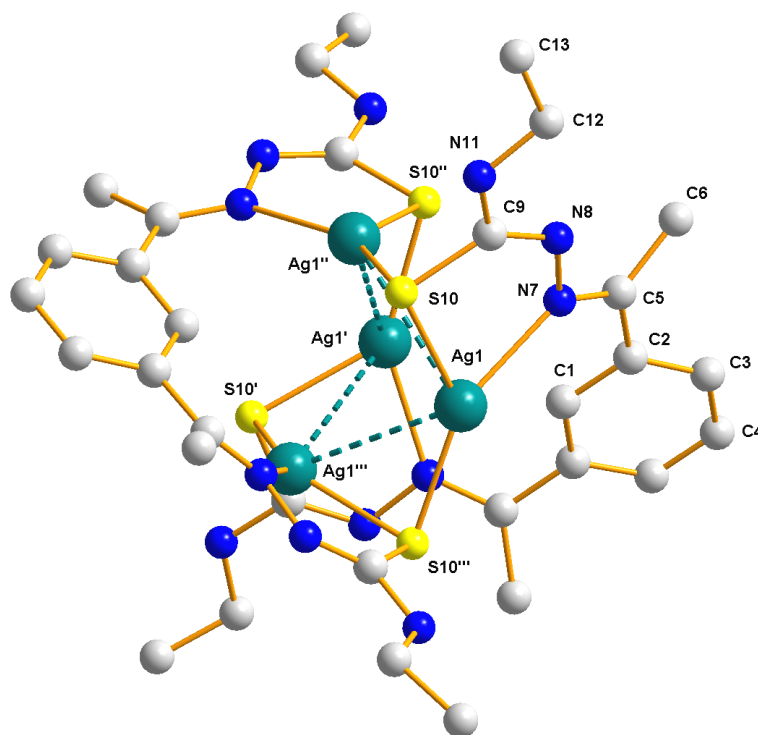


Figura 4.36: Estrutura cristalina do complexo $Ag_4(DABEt)_2$.

O complexo de $Ag(I)$ consiste nunha molécula neutra con estrutura tetranuclear bishelicoidal $[Ag_4(DABEt)_2]$. No complexo existen dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[DABEt]^{2-}$ que se comportan como tetradentadas $[N_2S_2]$ rodeando ós catro ións metálicos e adoptando unha disposición helicoidal entornó á *core* central Ag_4S_4 .

Cada rama de ligando bidesprotonado emprega para a coordinación un sistema dador [NS] formado polo átomo de nitróxeno imínico (N7) e o xofre tiolato (S10), que actúa de ponte μ_2 entre dous átomos de prata. Así, mediante o establecemento destas pontes, cada molécula de ligando logra coordinarse ós catro ións Ag(I) xerando dous aneis quelato de cinco membros [Ag1-N7-N8-C9-S10] con dous dos centros metálicos.

Ag ₄ (DABEt) ₂			
Fórmula molecular	Ag ₄ C ₃₂ H ₄₄ N ₁₂ S ₄	Grupo espacial	I4(1)/a
Peso molecular	1156.55	Z	4
Sistema cristalino	tetragonal	μ/mmm	2.183
a/Å	15.299(3)	Reflexións medidas	15790
b/Å	15.299(3)	Reflexións independentes (R_{int})	2055 (0.0975)
c/Å	17.062(6)	Datos/Restricións/Parámetros	2055/0/142
$\alpha/^\circ$	90	Índices R_w finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0658$
$\beta/^\circ$	90		$wR_2 = 0.1707$
$\gamma/^\circ$	90	Índices R_w (tódolos datos)	$R_1 = 0.1139$
Volume/Å³	3993.5(18)		$wR_2 = 0.1966$
Temperatura/K	120(2)	Resíduos/e.Å⁻³	1.222, -1.050

Táboa 4.31: Principais datos cristalográficos do complexo Ag₄(DABEt)₂.

O entorno de coordinación de cada ión metálico está constituído por un dominio enlazante [NS] dunha molécula de ligando e o átomo de xofre da segunda molécula de ligando. Acádase así unha xeometría de coordinación trigonal plana distorsionada [NS₂] en torno ós centros metálicos. Esta situación é semellante á atopada noutros clústers de Cu(I) e Ag(I) derivados de tiosemicarbazonas pentadentadas estudados no noso grupo de investigación utilizando como espaciador a 2,6-diacetilpiridina.^{5, 18}

Os catro átomos de prata forman un *core* tetraédrico Ag₄ distorsionado (Figura 4.37), establecendo cada átomo de prata interaccións cos dous átomos metálicos veciños cos que participa nas pontes μ_2 -tiolato. A distorsión do tetraedro refléxase nas diferentes distancias das aristas Ag-Ag: as aristas ponteadas polos átomos de xofre, Ag1-Ag1'', Ag1-Ag1''', Ag1'-Ag1'', Ag1'-Ag1''', son máis curtas (3.3062(14) Å) que as non ponteadas Ag1-Ag1' e Ag1''-Ag1''' (3.9362 Å). As distancias Ag...Ag máis curtas posúen un valor maior que a distancia interatómica na prata metal (2.88 Å)³⁹ pero son lixeiramente menores que a suma dos radios de Van der Waals para a prata (3.44 Å),²⁸ polo que podemos considerar que existen interaccións intermetálicas febles no *core* central Ag₄ do complexo. Se temos en conta estas interaccións febles, poderíamos

describir o entorno de coordinación de cada átomo de prata como $[\text{NS}_2\text{Ag}_2]$. Por outro lado, os ángulos entre os átomos do tetraedro Ag_4 son desiguais: os ángulos entre átomos que interaccionan entre sí (73°) son maiores que os formados cos átomos de prata que non interaccionan (53°), o que da conta de novo da distorsión do tetraedro metálico.

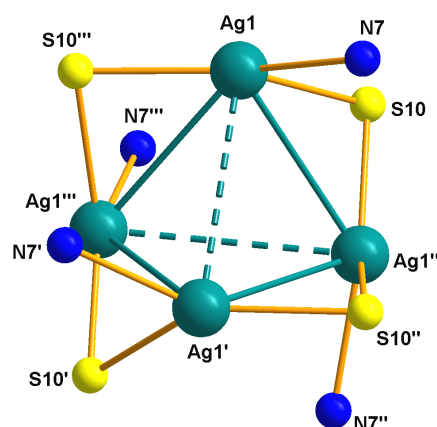


Figura 4.37: Representación do *core* tetraédrico distorsionado Ag_4 e do entorno de coordinación dos centros metálicos.

Debemos sinalar que as distancias $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ no presente complexo son maiores que as atopadas nos clústers tetranucleares de prata derivados de ligandos 2,6-diacetilpiridina**bis**(tiosemicarbazona) metil e etil substituídos ($2.9\text{--}3.0\text{ \AA}$).⁵ Este feito podería deberse a que no presente complexo non existe un átomo doador no espaciador aromático tal como ocorría nos clústers tiosemicarbazona con espaciador piridina. Nestes últimos, a presenza do nitróxeno piridínico permitía o establecemento de interaccións secundarias cos centros metálicos, dando isto lugar a un maior acercamento dos ligandos en torno ó *core* metálico e, polo tanto, a menores distancias $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$. Sen embargo, neste complexo os ligandos non se aproximan tanto ó *core* central polo que podemos dicir que o tetraedro metálico Ag_4 adopta unha estrutura máis expandida.

As distancias entre os ións Ag(I) e os átomos dadores de nitróxeno e xofre [$\text{Ag1-N7}\ 2.361(8)\text{ \AA}$, $\text{Ag1-S10}\ 2.480(3)\text{ \AA}$ e $\text{Ag1-S10}'''\ 2.443(3)\text{ \AA}$] posúen valores similares ós atopados en complexos clúster de prata neutros derivados de tiosemicarbazonas ou doutros ligandos $[\text{NS}]$ dadores.^{5, 23, 40} As pontes μ_2 -tiolato son lixeiramente asimétricas, tal como poñen de manifesto as distancias Ag-S do complexo, sendo a distancia Ag-S do anel quelato de cinco membros lixeiramente maior que a

contigua. Os valores das distancias C5-N7 e C9-S10 son consistentes coa coordinación do ligando a través do nitróxeno imínico e do átomo de xofre na súa forma tiolato. As restantes distancias posúen valores dentro do habitual para este tipo de complexos.^{5, 23}

Ag₄(DABEt)₂			
Ag1-N7	2.361(8)	C5-N7	1.315(13)
Ag1-S10'''	2.443(3)	C9-S10	1.720(15)
Ag1-S10	2.480(3)	N11-C12	1.43(2)
Ag1-Ag1	3.3062(14)	N7-N8	1.415(11)
Ag1-Ag1-Ag1	73.06(3)	N7-Ag1-Ag1''	74.6(2)
N7-Ag1-S10'''	147.7(2)	N7-Ag1-Ag1'''	137.36(18)
N7-Ag1-S10	78.2(2)	Ag1-S10-Ag1	84.37(9)
S10-Ag1-S10'''	133.88(6)		

Táboa 4.32: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo Ag₄(DABEt)₂.

Os ángulos de enlace entre os átomos de prata e os átomos dadores dos ligandos [N7-Ag1-S10 78.2(2)°, N7-Ag1-S10''' 147.7(2)° e S10-Ag1-S10''' 133.88(6)°] desvíanse do valor ideal de 120° indicando a distorsión da xeometría de coordinación trigonal plana. As catro pontes μ_2 -tiolato forman ángulos equivalentes Ag-S-Ag de 84°.

Na bibliografía existen soamente estudos estruturais para catro clústers tetranucleares de prata(I) derivados de tiosemicarbazonas. Un dos exemplos publicados é un helicato clúster tetranuclear, obtido polo noso grupo de investigación^{5a} a partir dun ligando *bis*tiosemicarbazona derivado de 2,6-diacetilpiridina. O segundo exemplo, publicado por Onodera *et al*,⁵⁴ é un complexo tetranuclear derivado do ligando tridentado 4N-morfolil-2-acetilpiridinatiosemicarbazona. Os dous clústers restantes foron descritos recentemente,⁵⁵ tratándose de dous compostos tetranucleares de prata obtidos a partir dun ligando fosfino tiosemicarbazona. Estes ligandos compórtanse, na coordinación, como tetradentado [N₂S₂], tridentado [N₂S] e bidentado/tridentado [PS]/[PNS] respectivamente, o que da lugar a estruturas diferentes para os *cores* destes compostos clúster.

No noso grupo de investigación obtivemos novos exemplos de clústers tetranucleares *bis*helicoidais de Ag(I) derivados de tiosemicarbazonas con espaciador 2,6-diacetilpiridina e 2,6-diacetilbenceno^{5b} (apartado 4.3.2.2.3), o que pon de manifesto que a ausencia do átomo dador no espaciador non evita a autoensamblaxe do clúster, aínda que sí modifica a súa arquitectura.

4.3.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos complexos metálicos realizáronse en pastilla de KBr. As bandas máis significativas dos espectros do ligando libre e dos complexos derivados recóllense na Táboa 4.33. Na Figura 4.38 amósase a modo de exemplo o espectro IV do complexo $\text{Co}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A asignación das bandas realizouse segundo a bibliografía²⁰ e a nosa experiencia previa.^{6, 18, 19c, 53}

Composto	O–H/ N–H	C=N + C–N	CS	N–N
H_2DABEt	-/ 3371 d, 3334 d, 3236 d	1537 f, 1519 f	1110 m, 849 d	1067 d
$\text{Co}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3427 m/ 3345 m, 3265 m	1531 f, 1493 f	1121 f, 848 md	1051 m
$\text{Ni}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3443 d/ 3359 m	1524 f, 1523 f	1119 m, 832 md	1046 d
$\text{Cu}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3402 d/ 3350 m	1553 f, 1531 f	1092 d, 835 md	1049 d
$\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3442 d/ 3311 d	1558 m, 1513 f	1090 d, 810 d	1043 d
$\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	3446 d/ 3363 d	1535 m, 1502 f	1107 f, 829 md	1051 m
$\text{Cd}_2(\text{DABEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3420 d/ 3348 d, 3287 d	1566 d, 1515 f	1091 d, 846 md	1052 d
$\text{Pb}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3423 d/ 3350 d	1560 m, 1521 f	1090 d, 848 d	1057 d

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 4.33: Bandas de vibración (ν , cm^{-1}) máis destacadas nos complexos derivados de H_2DABEt .

Do estudo comparativo entre o espectro do ligando H_2DABEt e os espectros dos complexos metálicos, destacamos as seguintes observacións:

- A aparición nos espectros dos complexos dunha banda de intensidade débil ou media en torno a 3400 cm^{-1} correspondente a moléculas de auga de solvatación ou coordinación, confirmounos a súa presenza nos complexos, tal como indican as fórmulas propostas a partir dos resultados analíticos.

- Unha das bandas asignables ós grupos NH, que aparecía en torno a 3370 cm^{-1} no ligando libre, desapareceu nos espectros de tódolos complexos mentres que a banda a 3334 cm^{-1} aparece en xeral desprazada a frecuencias maiores. A banda a 3236 cm^{-1} desapareceu na maioría dos compostos exceptuando nos complexos de cobalto e cadmio, nos que tamén se observa esta banda desprazada a números de onda maiores. A desaparición dalgunhas das bandas $\nu(\text{NH})$ e o desprazamento das restantes poderían deberse á coordinación do ligando ós ións metálicos na súa forma bidesprotonada, observándose soamente aquelas bandas xeradas polos grupos NH tioamídicos. Como vimos no apartado de difracción de raios X, estes grupos NH tioamídicos tenden a formar no estado sólido enlaces de hidróxeno intermoleculares.

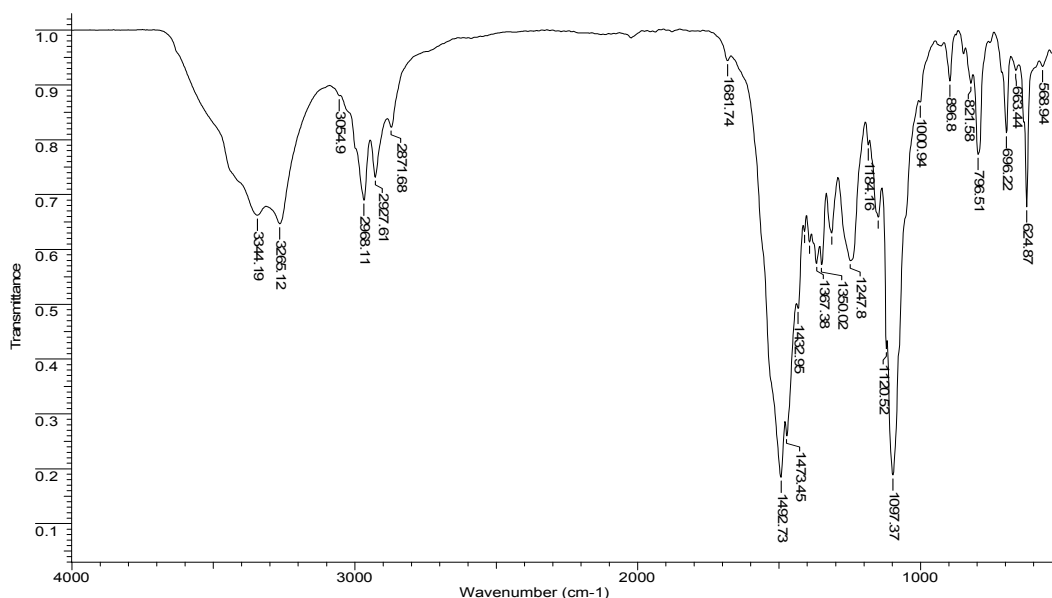


Figura 4.38: Espectro infravermello do complexo $\text{Co}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- A coordinación dos centros metálicos a través dos átomos de nitróxeno imínicos produce un desprazamento xeral das bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ a números de onda maiores, mentres que a correspondente ó enlace N-N se despraza a frecuencias menores.

- As bandas en torno a 1110 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , asignables ós modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ no ligando libre, aparecen a menor frecuencia nos complexos como consecuencia da coordinación dos xofres tioamídicos ós centros metálicos a través da súa forma tiolato.

Os datos de infravermello dos complexos parecen indicar que o ligando H_2DABEt se comporta como bidesprotonado para formar os complexos neutros, utilizando para a coordinación os átomos de nitróxeno imínicos e os átomos de xofre tioamídicos.

4.3.2.4. Medidas de momentos magnéticos

Os valores dos momentos magnéticos experimentais correspondentes ós complexos paramagnéticos derivados do ligando H_2DABEt recóllense na Táboa 4.34.

Complexo	μ_{exp} (M. B.)
$\text{Co}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.0
$\text{Ni}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.2

Táboa 4.34: Momentos magnéticos dos complexos paramagnéticos derivados de H_2DABEt .

Os valores obtidos a temperatura ambiente para os complexos de Co(II) e Ni(II) indican que se trata de sistemas paramagnéticos de alto espín cos ións metálicos en estado de oxidación 2+ nun entorno tetraédrico. Estes resultados confirman as estequiometrías propostas a partir dos datos analíticos para os complexos metálicos e, polo tanto, a natureza bidesprotonada do ligando.⁴⁷ No caso dos complexos de Cu(I) , Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) e Pb(II) obtivéronse valores correspondentes a sistemas diamagnéticos.

4.3.2.5. Medidas de conductividade molar

Para realizar as medidas de conductividade molar dos complexos metálicos utilizouse acetona como disolvente, obténdose conductividades que varían desde 1.9 ata $7.4 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Estes valores indícanos que se trata de compostos non electrolitos, o que implica que as cargas dos diferentes ións metálicos foron compensadas mediante a desprotonación axeitada do ligando, confirmándose así os resultados obtidos coas anteriores técnicas de caracterización.

4.3.2.6. Espectrometría de masas

Os complexos derivados de H_2DABEt foron caracterizados mediante a técnica de electrospray de ión positivo (ESI+), o que nos permitiu confirmar as estequiometrías propostas. Na Táboa 4.35 indícanse os sinais máis significativos dos espectros dos complexos e na Figura 4.39 amósase a modo de exemplo o espectro ESI+ do complexo de prata(I).

Complexo	m/z [M] ⁺
Co ₂ (DABEt) ₂ ·4H ₂ O	421.9 [ML+H] ⁺ ; 786.0 [ML ₂ +H] ⁺ ; 843.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Ni ₂ (DABEt) ₂ ·4H ₂ O	421.0 [ML+H] ⁺ ; 785.3 [ML ₂ +H] ⁺
Cu ₄ (DABEt) ₂ ·3H ₂ O	427.2 [ML+H] ⁺ ; 495.0 [M ₂ L+H] ⁺ ; 979.0 [M ₄ L ₂ +H] ⁺
Ag ₄ (DABEt) ₂ ·1.5H ₂ O	471.2 [ML+H] ⁺ ; 579.0 [M ₂ L+H] ⁺ ; 1156.9 [M ₄ L ₂ +H] ⁺
Zn ₂ (DABEt) ₂ ·0.5H ₂ O	427.2 [ML+H] ⁺ ; 857.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Cd ₂ (DABEt) ₂ ·H ₂ O	476.9 [ML+H] ⁺ ; 589.4 [M ₂ L+H] ⁺ ; 948.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Pb ₂ (DABEt) ₂ ·3H ₂ O	571.1 [ML+H] ⁺ ; 935.2 [ML ₂ +H] ⁺ ; 1141.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Táboa 4.35: Sinais dos espectros ESI+ dos complexos derivados de H₂DABEt.

A coordinación do ligando ós ións metálicos confirmouse coa presenza dos fragmentos correspondentes ás especies [ML+H]⁺ en tódolos espectros. Na maioría dos espectros aparecen outros sinais correspondentes ás especies [M₂L₂+H]⁺ e fragmentos derivados, o que podería ser indicativo dunha natureza dímera dos complexos, feito que se confirmou co estudo estrutural dos complexos de Co(II) e Zn(II). No espectro do complexo de níquel non se chega a observar o sinal do ión molecular [M₂L₂]⁺, o que atribuímos á pouca solubilidade da mostra e á rápida fragmentación do complexo no estado gaseoso.

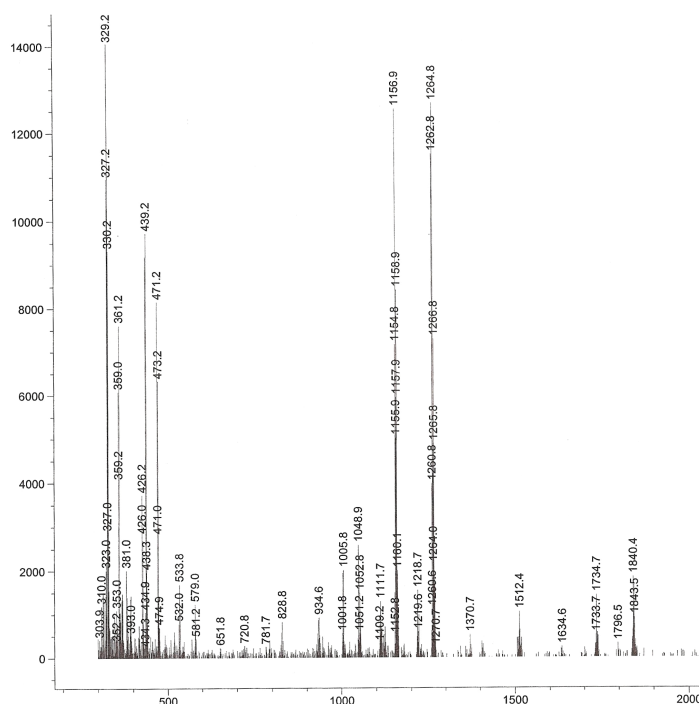


Figura 4.39: Espectro de masas ESI+ do complexo Ag₄(DABEt)₂·1.5H₂O.

Por outro lado, nos espectros dos complexos de Cu(I) e Ag(I) observamos sinais correspondentes a especies $[M_4L_2+H]^+$. A aparición destes sinais confirma as estequiometrías tetranucleares propostas para ámbolos dous complexos, corroboradas no caso de prata mediante a técnica de difracción de raios X de monocristal (apartado 4.3.2.2).

4.3.2.7. Espectroscopia de RMN de 1H

Rexistráronse os espectros de RMN de 1H a temperatura ambiente dos complexos diamagnéticos, utilizando DMSO- d_6 como disolvente. Na Figura 4.40 amósase a superposición das zonas aromáticas dos espectros correspondentes ó ligando H_2DABEt e ós complexos de Cu(I), Ag(I), Zn(II) e Cd(II) coa correspondente asignación dos sinais.

O estudo comparativo de RMN de 1H entre o ligando libre e os complexos diamagnéticos permitiunos destacar os seguintes feitos:

- A natureza bidesprotonada do ligando nos complexos confirmouse coa desaparición do singlete correspondente ó grupo NH hidracídico (H_1) que aparece a 10.2 ppm no ligando libre.

- O triplete asignable ó grupo NH tioamídico (H_2) desprázase considerablemente a campo alto en tódolos complexos, observándose un ensanchamento de dito sinal. Este forte desprazamento, que soe ser habitual en complexos tiosemicarbazona,^{6, 18, 53} podería ser resultado da formación de enlaces de hidróxeno en disolución.

- O sinal do protón aromático H_3 desprázase en tódolos complexos a campo baixo, sendo máis forte o desapantallamento deste protón no caso dos complexos de Cu(I) e Ag(I). A súa asignación corroborouse rexistrando de novo o experimento tras engadir D_2O á disolución, observándose que a sinal do protón H_3 non se ve afectada mentres que o sinal do protón tioamídico H_2 experimenta unha diminución na súa intensidade. Os protóns aromáticos H_4 e H_5 non se ven tan afectados pola coordinación, posto que experimentan un desprazamento lixeiro a campo alto e baixo, respectivamente.

- A similitude entre os espectros dos complexos de Cu(I) e Ag(I) podería ser indicativa de que o complexo de cobre posúe unha estrutura tetranuclear *bishelicoidal* similar á que presenta o complexo de prata no estado sólido (apartado 4.3.2.2.2).

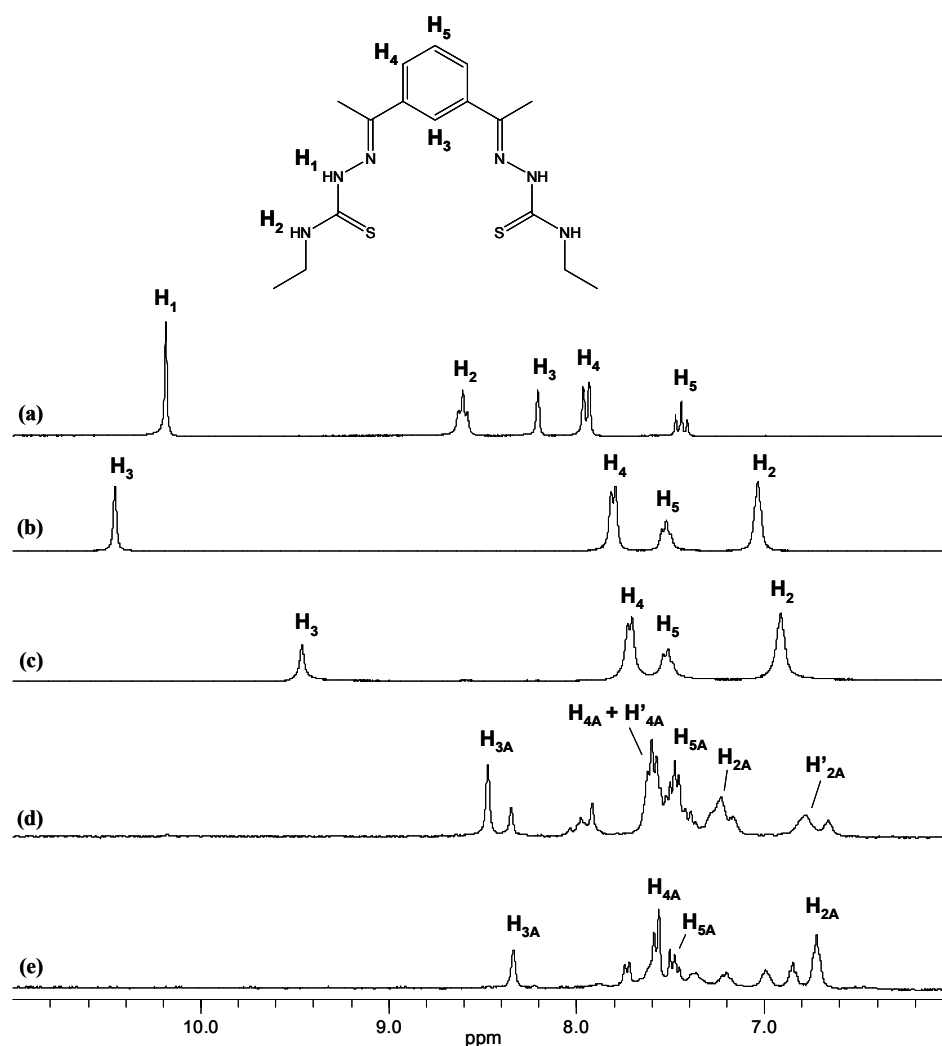


Figura 4.40: Superposición das zonas aromáticas do espectro de RMN de ^1H do ligando H_2DABEt **(a)** e dos complexos $\text{Cu}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(b)**, $\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **(c)**, $\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ **(d)**, $\text{Cd}_2(\text{DABEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(e)**.

$\text{Cu}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: δ 10.46 (s, 1H), 7.80 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.52 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz), 7.04 (t, 2H, $J = 5.2$ Hz), 3.15 (m, 4H), 2.55 (s, 6H), 1.03 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz) ppm.

$\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: δ 9.46 (s, 1H), 7.71 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.52 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.91 (t, 2H, $J = 5.3$ Hz), 3.24 (m, 4H), 2.45 (s, 6H), 1.06 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz) ppm.

$\text{Zn}_2(\text{DABEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: δ 8.47 (s, 1H_A), 8.35 (s, 1H_B), 7.73-7.34 (m, 3H_A+3H_B), 7.23 (t ancho, 1H_A, $J = 4.5$ Hz), 7.17 (t ancho, 1H_B, $J = 4.54$ Hz), 6.78 (s ancho, 1H_A), 6.66 (s ancho, 1H_B), 3.41 (m, 2H_A), 3.28 (m, 2H_A), 3.03-2.94 (m, 4H_B), 2.60 (s, 3H_A), 2.42 (s, 3H_A), 2.19 (s,

3H_B), 2.08 (s, 3H_B), 1.23-1.09 (m, 6H_A), 0.98 (t, 3H_B, J= 6.7 Hz), 0.84 (t, 3H_B, J= 6.7 Hz) ppm.

Nota: *A* é o isómero maioritario e *B* é o isómero minoritario.

Cd₂(DABEt)₂·H₂O: δ 8.34 (s, 1H_A), 7.73 (d, 1H_B, J= 7.4 Hz), 7.57 (d, 2H_A, J= 7.6 Hz), 7.48 (dd, 1H_B, J₁ = 8.2 Hz, J₂= 6.9 Hz), 7.37 (s ancho, 1H_B), 7.20 (t, 1H_B, J= 7.6 Hz), 6.98 (t, 1H_B, J= 6.2 Hz), 6.84 (t, 1H_B, J= 4.9 Hz), 6.73 (t, 2H_A, J= 4.6 Hz), 3.40 (m, 4H_A), 3.18 (m, 4H_B), 2.43 (s, 6H_A), 1.79 (s, 6H_B), 1.16 (t, 6H_A, J= 6.9 Hz), 1.08 (t, 6H_B, J= 6.9 Hz) ppm. **Nota:** *A* é o isómero maioritario e *B* é o isómero minoritario.

- Nos espectros dos complexos de Zn(II) e Cd(II) obsérvase a coexistencia de sinais correspondentes a máis de unha especie, o que nos indica que en disolución existe unha mestura de isómeros en distinta proporción ou ben que se establece algún tipo de equilibrio entre diferentes especies. No caso do complexo de Zn(II) a técnica de difracción de raios X de monocristal permitiunos comprobar que no estado sólido este complexo existe como unha mestura de isómeros de coordinación (*A* e *B*), polo que sería de esperar que o complexo de cadmio se comportase do mesmo xeito tanto no estado sólido como en disolución.

En ámbolos dous complexos obsérvase un desdoblamento dos sinais correspondentes ós protóns H₂ e H₄ debido probablemente á perda de simetría que experimenta cada molécula de ligando ó coordinarse, adoptando as ramas tiosemicarbazona distinta disposición, tal como se pode observar na estrutura cristalina do complexo de cinc.

- Os protóns alifáticos dos complexos dan lugar, en xeral, a sinais desprazados lixeiramente a campo máis alto con respecto ós correspondentes no ligando H₂DABEt.

- Ó rexistrar o espectro do complexo de Pb(II) apareceron sinais que correspondían ó ligando libre, sendo isto indicativo de que o complexo experimentou un proceso de desmetalación gradual.

4.3.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H₂DABEt

♦ O ligando tetradentado H₂DABEt deu lugar á formación de complexos neutros dímeros M₂L₂ cos ións metálicos en estado de oxidación 2+ (M= Co, Ni, Zn, Cd e Pb) mentres que no caso dos complexos de Cu(I) e Ag(I) a estequiometría é do tipo M₄L₂. As moléculas de ligando coordínanse na súa forma bidesprotonada en todos estes complexos.

♦ Estudáronse mediante difracción de raios X de monocristal as estruturas cristalinas dos complexos [Co₂(DABEt)₂]·CH₃CN, [Zn₂(DABEt)₂]·0.5CH₃COCH₃ e Ag₄(DABEt)₂. Os complexos de Co(II) e Zn(II) son compostos dímeros con estrutura

tipo “*caixa*” ou “*mesocato*”, obténdose como unha mestura de isómeros de coordinación. O complexo de Ag(I) é un clúster tetranuclear no que as dúas moléculas de ligando adoptan unha disposición *bishelicoidal* en torno ó *core* metálico.

♦ Para os restantes complexos dímeros M_2L_2 poderíamos propoñer estruturas dinucleares similares ás obtidas con Co(II) e Zn(II). No caso do complexo de Cu(I), a pesar de que non se puido caracterizar por difracción de raios X, é de esperar unha estrutura tetranuclear *bishelicoidal* semellante á obtida no complexo de Ag(I), tal como parecen indicar tódalas técnicas de caracterización.

♦ A ausencia dun átomo doador no espaciador do ligando *bistiosemicarbazona* non evita a obtención de clústers *bishelicoidais* cos ións monovalentes Cu(I) e Ag(I), pero si afecta á microarquitectura do *core* metálico.

No caso de ións divalentes como o Zn(II), este factor afecta considerablemente á estrutura do complexo metálico obtido: con espaciador piridínico obtense unha estrutura dímera de tipo *bishelicoidal*⁵³ mentres que co espaciador bencénico obtense unha estrutura dímera de tipo “*caixa*” ou “*mesocato*”.

4.4. Síntese e caracterización dos complexos derivados de H_2TsEt ⁵⁶

A partir do ligando H_2TsEt (Figura 4.41) preparáronse mediante síntese electroquímica os correspondentes complexos metálicos neutros. Tódolos complexos foron caracterizados posteriormente mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución.

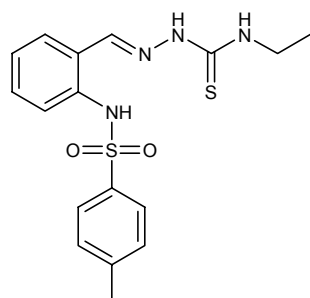


Figura 4.41: Ligando H_2TsEt .

4.4.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos

Sintetizáronse os complexos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) co ligando H_2TsEt empregando un método electroquímico. Con este método logramos illar, con alta pureza e aceptable rendemento, tódolos complexos metálicos agás o complexo de Sn, do cal non puidemos confirmar a súa formación.

Debemos indicar que durante a síntese electroquímica dos complexos de manganeso e cobre producíronse procesos catalíticos con importantes consecuencias na estrutura final das especies formadas: na síntese do complexo de Mn(II) formouse un novo ligando disulfuro que foi completamente caracterizado, como xa comentamos anteriormente no apartado 4.1.2.2.4. Ademais, na síntese do complexo de Cu(II) obtívose un novo complexo no que o ligando inicial experimentou un proceso de ciclación e adición oxidativa, que se explicará no apartado 4.4.2.2.

Previamente á síntese dos complexos, disolveuse o ligando con lixeiro quencemento para favorecer a súa completa disolución en acetonitrilo. A intensidade de corrente utilizada foi de 10 mA e traballouse con valores de potencial comprendidos entre 17-22 V, burbullando continuamente con N_2 a cela durante o tempo de síntese.

As condicións experimentais en que foron realizadas as sínteses dos complexos indícanse na Táboa 4.36.

Metal	H ₂ TsEt (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.4	64
Fe	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.5	65
Co	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.4	52
Ni	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.5	63
Cu	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.6	55
Ag	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.9	65
Zn	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.4	50
Cd	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.4	62
Sn	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.5	-
Pb	0.1	acetonitrilo	10	1.5	0.6	67

Táboa 4.36: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos derivados de H₂TsEt.

As eficiencias electrónicas das celas para os complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) posúen valores próximos a 0.5 mol·F⁻¹, polo que podemos propor un mecanismo no que se poñen en xogo dous electróns, de xeito semellante ó amosado no apartado 4.3.1.

No caso do complexo de Ag(I) a eficiencia da cela é próxima a 1 mol·F⁻¹ debido a que só está implicado un electrón por cada átomo metálico. Poderíamos ter neste caso dous tipos posibles de mecanismo en función de que se produza a monodesprotonación ou bidesprotonación do ligando, analogamente ós indicados no apartado 4.3.1.

Estes resultados confirman que, por síntese electroquímica, é posible a bidesprotonación do ligando e a obtención de complexos de fórmula estequiométrica ML con metais divalentes. No complexo de Ag o valor da eficiencia indica que se podería tratar dun composto con estequiometría M(HL) ou ben M₂(L), dependendo do grao de desprotonación alcanzado polo ligando.

4.4.2. Caracterización dos complexos derivados de H₂TsEt

Os complexos metálicos derivados do ligando tiosemicarbazona H₂TsEt foron caracterizados mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución. Os

resultados obtidos confirmaron a formación e pureza de tódolos complexos metálicos, excepto o complexo de Sn(II), como sinalamos anteriormente.

A continuación comentaremos as propiedades físicas máis significativas así como os resultados obtidos segundo as diferentes técnicas utilizadas.

4.4.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Os resultados analíticos obtidos para os complexos metálicos e as correspondentes estequiometrías recóllense na Táboa 4.37.

Os complexos de H₂TsEt cos metais divalentes axústanse a estequiometrías M₂L₂ excepto o complexo de Zn(II), o cal responde a unha fórmula Zn₄(TsEt)₄·2H₂O, e o complexo de Ag(I) no que a análise indica unha estequiometría Ag₄(TsEt)₂·3H₂O.

Os datos de análise elemental tamén indican que a maioría dos complexos atópanse solvatados ou coordinados por moléculas de auga ou de disolvente.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn ₂ (TsEt) ₂	47.9 (47.5)	4.4 (4.2)	12.8 (13.0)	14.6 (14.9)
Fe ₂ (TsEt) ₂ ·4H ₂ O	43.6 (43.8)	4.6 (4.7)	11.8 (12.0)	13.2 (13.8)
Co ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	46.8 (46.6)	4.2 (4.2)	12.8 (12.8)	14.7 (14.6)
Ni ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	46.9 (46.6)	4.2 (4.2)	12.9 (12.8)	14.1 (14.7)
Cu ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	46.0 (46.1)	4.4 (4.2)	12.4 (12.6)	13.8 (14.5)
Ag ₄ (TsEt) ₂ ·3H ₂ O	33.1 (32.7)	3.4 (3.6)	9.1 (8.9)	10.4 (10.1)
Zn ₄ (TsEt) ₄ ·2H ₂ O	45.1 (45.5)	4.4 (4.2)	12.0 (12.5)	13.7 (14.3)
Cd ₂ (TsEt) ₂ ·CH ₃ CN	42.2 (42.6)	4.1 (3.8)	12.2 (12.4)	12.3 (12.6)
Pb ₂ (TsEt) ₂ ·3H ₂ O	33.2 (33.5)	3.2 (3.4)	9.1 (9.2)	10.1 (10.5)

% Experimental (% teórico)

Táboa 4.37: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂TsEt.

As fórmulas propostas foron confirmadas coas restantes técnicas de caracterización e, nalgúns dos complexos, tamén se corroboraron coa técnica de difracción de raios X de monocristal.

Na Táboa 4.38 indícanse algunhas das características dos complexos neutros obtidos por síntese electroquímica a partir do ligando H₂TsEt.

Complexo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	Cor
Mn ₂ (TsEt) ₂	Mn ₂ C ₃₄ H ₃₆ N ₈ O ₄ S ₄	858.0	marrón
Fe ₂ (TsEt) ₂ ·4H ₂ O	Fe ₂ C ₃₄ H ₄₄ N ₈ O ₈ S ₄	931.9	marrón
Co ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	Co ₂ C ₃₄ H ₃₇ N ₈ O _{4.5} S ₄	875.1	verde
Ni ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	Ni ₂ C ₃₄ H ₃₇ N ₈ O _{4.5} S ₄	874.6	verde
Cu ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	Cu ₂ C ₃₄ H ₃₇ N ₈ O _{4.5} S ₄	884.2	amarelo
Ag ₄ (TsEt) ₂ ·3H ₂ O	Ag ₄ C ₃₄ H ₄₂ N ₈ O ₇ S ₄	1233.8	marrón
Zn ₄ (TsEt) ₄ ·2H ₂ O	Zn ₄ C ₆₈ H ₇₆ N ₁₆ O ₁₀ S ₈	1794.1	branco
Cd ₂ (TsEt) ₂ ·CH ₃ CN	Cd ₂ C ₃₆ H ₃₉ N ₉ O ₄ S ₄	1014.0	amarelo
Pb ₂ (TsEt) ₂ ·3H ₂ O	Pb ₂ C ₃₄ H ₄₂ N ₈ O ₇ S ₄	1216.6	laranxa

Táboa 4.38: Características dos complexos derivados de H₂TsEt.

Tódolos complexos son sólidos poorentos estables fronte á luz e ó aire a temperatura ambiente, presentando puntos de fusión elevados. Son en xeral sólidos de cores amarelas, laranxas e marróns coa excepción dos complexos de Co(II) e Ni(II) que resultaron ser de cor verde no estado sólido.

En comparación cos complexos derivados doutros ligandos tiosemicarbazona, estes compostos son lixeiramente máis solubles, posiblemente debido á presenza do grupo tosilo no ligando. A temperatura ambiente son moi solubles en dimetilsulfóxido pero parcialmente solubles noutros disolventes como acetonitrilo, acetona, etanol, cloroformo e diclorometano. Por outro lado, estes complexos resultaron ser insolubles tanto en auga como en hexano.

4.4.2.2. Difracción de raios X de monocristal

A recristalización dos complexos metálicos en distintos disolventes permitiunos obter cristais dos complexos de Cu(II), Zn(II) e Pb(II) válidos para o seu estudo por difracción de raios x de monocristal. Por outro lado, da síntese electroquímica do complexo de manganeso(II) obtivéronse cristais que resultaron ser o novo ligando disulfuro H₂TsEts-s, xa comentado no apartado 4.1.2.

4.4.2.2.1. Estrutura cristalina dos complexos [Cu(TsEtc)]₂·CH₃CN e [Cu(TsEtc)(H₂O)]₂·CH₃CN·H₂O ⁵⁶

A evaporación lenta das augas nais procedentes da síntese electroquímica do complexo de cobre permitiunos obter cristais verdes correspondentes a dous novos complexos de Cu(II), [Cu(TsEtc)]₂·CH₃CN e [Cu(TsEtc)(H₂O)]₂·CH₃CN·H₂O. As súas

estruturas cristalinas amósanse nas Figuras 4.42 e 4.43, respectivamente. Os dados cristalográficos recóllense na Táboa 4.39, mentres que na Táboa 4.40 indícanse as distancias e ángulos de enlace máis destacados.

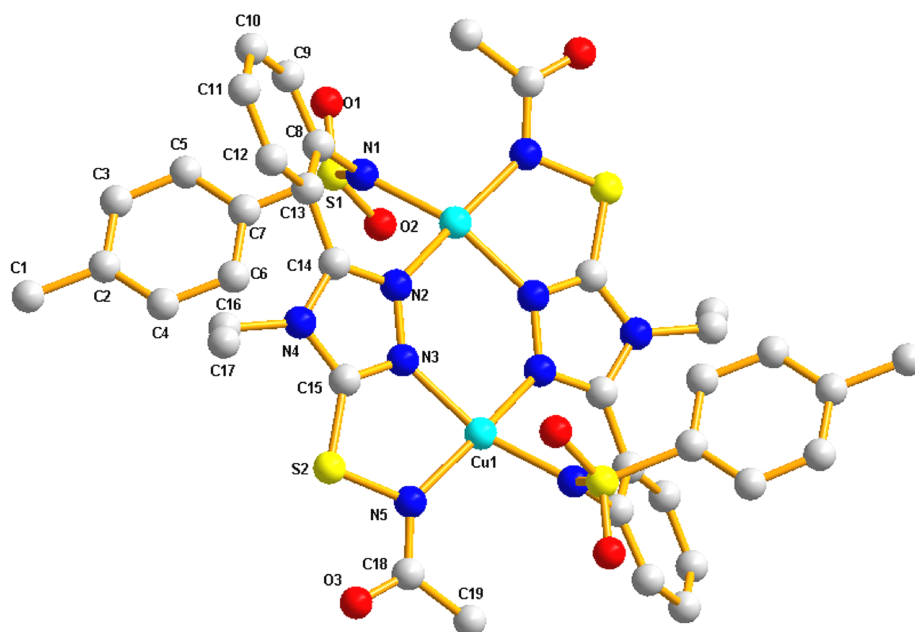


Figura 4.42: Estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

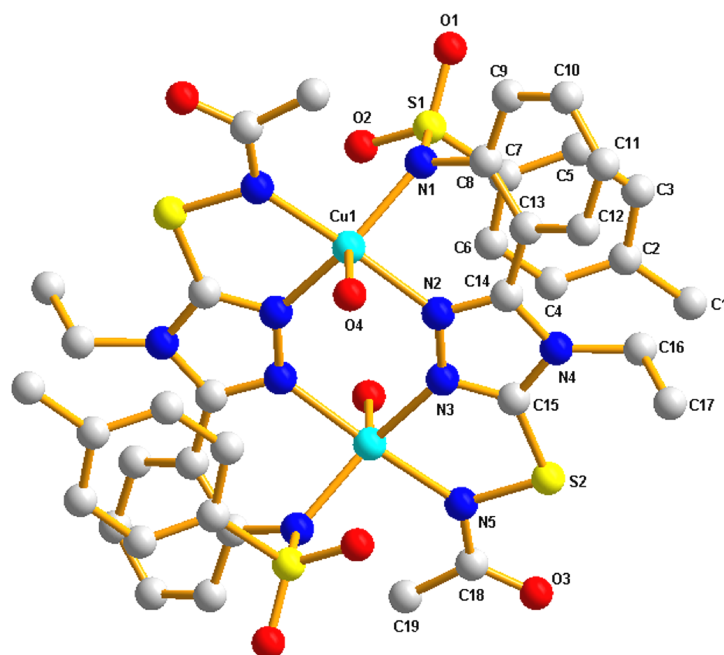


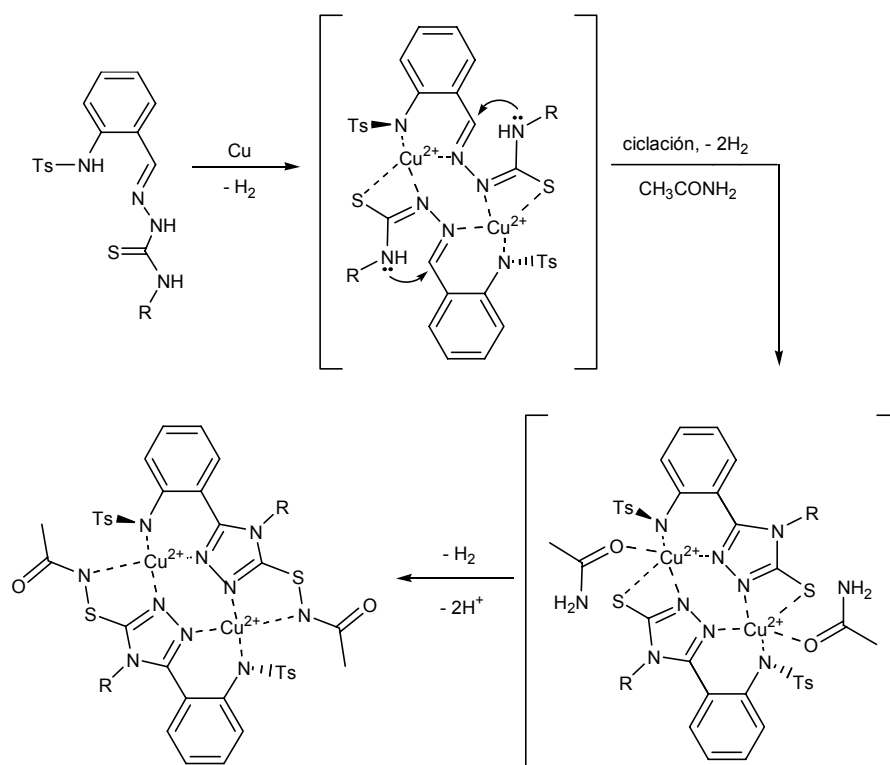
Figura 4.43: Estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	[Cu(TsEtc)] ₂ ·CH ₃ CN	[Cu(TsEtc)(H ₂ O)] ₂ ·CH ₃ CN·H ₂ O
Fórmula molecular	C ₄₀ H ₄₁ N ₁₁ O ₆ S ₄ Cu ₂	C ₄₀ H ₄₇ N ₁₁ O ₉ S ₄ Cu ₂
Peso molecular	1027.08	1081.23
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
a/Å	8.844(15)	8.841(5)
b/Å	9.933(16)	10.985(5)
c/Å	14.13(2)	13.333(5)
α/°	70.37(3)	104.400(5)
β/°	86.89(3)	99.499(5)
γ/°	73.14(3)	93.359(5)
Volume /Å³	1118(3)	1230.3(10)
Temperatura /K	293(2)	293(2)
Grupo espacial	P-1	P-1
Z	2	2
μ /mm⁻¹	1.202	1.103
Reflexións medidas	13121	14072
Reflexións independentes (R_{int})	4706 (0.0421)	5003 (0.0232)
Datos/Restricións/Parámetros	4706/0/375	5003/1/334
Índices R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0400, 0.0953	0.0267, 0.0659
Índices R1, wR2 (tódolos datos)	0.0727, 0.1128	0.0318, 0.0688
Residuos/e.Å⁻³	0.526, -0.636	0.429, -0.449

Táboa 4.39: Principais datos cristalográficos dos complexos [Cu(TsEtc)]₂·CH₃CN e [Cu(TsEtc)(H₂O)]₂·CH₃CN·H₂O.

Os novos complexos pódense describir como compostos dímeros nos que dúas moléculas dun novo ligando ciclado, H₂TsEtc, coordinan a dous ións Cu(II) na súa forma bidesprotonada cunha disposición cabeza-cola. Os dous complexos atópanse solvatados con moléculas de disolvente, acetonitrilo ou acetonitrilo e auga, respectivamente.

O ligando orixinal H₂TsEt experimentou un proceso de ciclación oxidativa inducida polos ións Cu(II), seguida da adición dun fragmento acetamida a través dun proceso de eliminación redutora. Deste xeito obtívose un novo ligando tetradentado que denominamos H₂TsEtc. O novo ligando formado presenta un anel central 1,2,4-triazol de cinco membros [C15-N4-C14-N2-N3] formado tras o ataque nucleofílico do nitróxeno tioamídico (N4) ó carbono imínico (C14), seguido da adición dun fragmento acetamida a un ión Cu²⁺ e, posteriormente, ó átomo de xofre (Esquema 4.7). A formación deste último enlace pódese explicar pola existencia dun tautomerismo tiol-tiona para o átomo de xofre tioamídico, sendo a forma tiol soamente posible en disolución.



Esquema 4.7: Mecanismo proposto para a formación dos complexos $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A incorporación do fragmento acetamida produce cambios no comportamento coordinativo do ligando ciclado H_2TsEtc posto que o átomo de xofre non pode comportarse como doador na coordinación ós centros metálicos, como sucede na maioría dos complexos derivados de 1,2,4-triazol-3-tiona.^{40b} No seu lugar incorpórase un novo grupo NH amídico terminal no esqueleto do ligando, o que orixina un novo ligando $[\text{N}_4]$ dador coordinado a dous ións metálicos $\text{Cu}(\text{II})$ na súa forma bidesprotonada.

A existencia dun fragmento acetamida no medio de reacción podería xustificarse cun proceso de hidrólise do acetonitrilo catalizada por ións cobre(II).⁵⁷ Os nitrilos son compostos estables baixo condicións normais polo que poden ser empregados como disolventes orgánicos. Sen embargo, nos últimos anos a reacción de hidrólise de nitrilos a amidas ten espertado moito interese. Así, atopouse que algúns metais de transición poden catalizar moi eficientemente a súa hidrólise, procesos nos que participan complexos de metais divalentes como son $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Rh}(\text{II})$ e $\text{Pd}(\text{II})$, así como metais trivalentes como $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ru}(\text{III})$ e $\text{Ir}(\text{III})$.⁵⁸

A incorporación do fragmento acetamida ó anel 1,2,4-triazol-3-tiona non está aínda descrita na bibliografía, pero parece que tamén ten lugar baixo a acción catalítica dos ións Cu(II). A coordinación do metal seguida por unha eliminación redutora da lugar á formación dun novo enlace covalente S-N.⁵⁹

[Cu(TsEtc)] ₂ ·CH ₃ CN		[Cu(TsEtc)(H ₂ O)] ₂ ·CH ₃ CN·H ₂ O	
Cu1-N1	1.946(4)	Cu1-N1	1.991(2)
Cu1-N2	1.983(4)	Cu1-N2	1.993(2)
Cu1-N3	1.964(4)	Cu1-N3	2.003(2)
Cu1-N5	1.976(4)	Cu1-N5	1.994(2)
S1-N1	1.588(3)	Cu1-O4	2.254(2)
C7-S1	1.757(4)	C7-S1	1.770(2)
C14-N2	1.315(4)	S1-N1	1.590(2)
C14-N4	1.360(4)	C14-N2	1.318(2)
C15-N3	1.306(4)	C14-N4	1.370(2)
C15-N4	1.347(4)	C15-N3	1.312(2)
C15-S2	1.705(4)	C15-N4	1.358(2)
N2-N3	1.381(4)	N3-N2	1.382(2)
S2-N5	1.715(3)	S2-C15	1.732(2)
C18-N5	1.336(4)	N5-S2	1.727(2)
		N5-C18	1.342(2)
N1-Cu1-N2	84.9(1)	N1-Cu1-N2	85.53(6)
N1-Cu1-N5	84.4(1)	N1-Cu1-N5	98.11(6)
N3-N2-Cu1	128.0(2)	N5-Cu1-N3	84.09(6)
N3-Cu1-N5	84.4(1)	N5-Cu1-O4	89.57(7)
N3-N2-Cu1	135.3 (2)	N3-Cu1-O4	104.86(3)
C8-N1-S1	120.5(2)	C8-N1-S1	117.3(1)
N2-C14-C13	124.9(3)	N2-C14-C13	125.0(2)
C15-N3-N2	106.7(2)	C15-N3-N2	106.9(1)
N4-C15-S2	125.03(2)	N4-C15-S2	125.3(1)

Táboa 4.40: Distancias (Å) e ángulos de enlace (°) máis significativos nos complexos [Cu(TsEtc)]₂·CH₃CN e [Cu(TsEtc)(H₂O)]₂·CH₃CN·H₂O.

Nos complexos [Cu(TsEtc)]₂·CH₃CN e [Cu(TsEtc)(H₂O)]₂·CH₃CN·H₂O, dúas moléculas do ligando ciclado, H₂TsEtc, coordinan a dous ións Cu(II) comportándose este ligando como tetradentado e dianiónico. Cada ligando utiliza o nitróxeno sulfonamídico e un dos átomos de nitróxeno triazólicos para coordinar a un ión Cu(II), utilizando o restante nitróxeno triazólico e o nitróxeno acetamídico para coordinar ó segundo centro metálico. Este comportamento coordinativo fai que no complexo [Cu(TsEtc)]₂·CH₃CN ámbolos dous átomos de cobre se atopen nun entorno tetracoordinado cunha xeometría de coordinación plano-cadrada distorsionada. A distorsión desta xeometría reflíctese nos ángulos formados polos átomos de cobre e os

átomos dadores dos ligandos, con valores entre 84.39° e 104.86°, diferentes do valor ideal de 90° para esta xeometría.

No caso do complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, a coordinación adicional dunha molécula de auga a cada centro metálico da lugar a un entorno pentacoordinado para os átomos de cobre. Deste xeito xérase unha nova xeometría de coordinación que pode ser descrita como intermedia entre piramidal plano-cadrada (PPC) e bipiramidal trigonal (BPT), como indica o valor de 0.49 no parámetro τ .²⁴

O ángulo entre os aneis aromáticos C2-C4 e C8-C13 posúe valores de 66.84(1)° no complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e 47.57(6)° no complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este ángulo determina a disposición tipo *caixa* das moléculas do ligando para evitar a repulsión estérica creada polos grupos tosilo voluminosos. As disposicións tipo *caixa* [4+4] e [5+5] de $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ parecen ser, polo tanto, máis apropiadas que un simple comportamento mononucleante debido á tendencia dos nitróxenos triazólicos a actuar como ponte entre dous átomos metálicos. Ademais, o impedimento estérico exercido polos grupos voluminosos tosilo impide que os ligandos adopten unha disposición *bishelicoidal* dinucleante en torno ós dous ións Cu(II). Este efecto debería evitar a presenza de ligandos adicionais se temos en conta que poden existir interaccións intramoleculares secundarias significativas $\text{Cu} \cdots \text{O}_{\text{tosilo}}$ entre os átomos de cobre e o átomo de osíxeno máis próximo de cada grupo tosilo [Cu(1)-O(2) 2.940(4) Å no complexo [4+4] e 2.955(2) Å no complexo [5+5]]. Esta interacción bloquea unha das posicións de coordinación do átomo de cobre e da lugar ás xeometrías plano-cadrada distorsionada e intermedia PPC/BPT nos complexos $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Estes contactos secundarios $\text{Cu} \cdots \text{O}$ son típicos de complexos metálicos que conteñen ligandos base de Schiff funcionalizados co grupo tosilo, aínda que estas interaccións parecen ser significativamente máis curtas cando o ligando se comporta como dinucleante *bisbidentado* (arredor de 2.5 Å).⁷ O maior valor que presentan estes dous complexos podería deberse á necesidade dos átomos de cobre de aproximarse ós átomos dadores triazólicos.

Nos dous complexos o anel triazólico C14-N4-C15-N3-N2 é esencialmente plano [rms= 0.0075 Å no complexo [4+4] e 0.0326 Å no complexo [5+5]] e as distancias C15-N3 1.306(4)/1.312(2) Å e C14-N2 1.315(4)/1.318(2) Å son da orde das distancias para estes aneis conxugados (1.314-1.329 Å).⁶⁰ As distancias Cu1-N1, Cu1-N2, Cu1-N3 e Cu1-N5, próximas a 1.9 Å en ámbolos dous complexos, son parecidas ás atopadas en complexos de cobre derivados de tiosemicarbazonas.^{26, 29} Cada átomo de cobre está

desviado do plano formado polos átomos dadores do ligando 0.4001 (0.0017) Å no caso do complexo [4+4] e 0.2034 (0.0006) Å no [5+5].

No complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ non se observan interaccións de enlace de hidróxeno significativas. Sen embargo, a presenza de dúas moléculas de auga coordinadas e unha molécula de auga de solvatación no complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ determina o establecemento dunha rede tridimensional mediante enlaces de hidróxeno: $[(\text{O}5)_s\text{-H}5\text{A} \cdots \text{O}2 \text{ 2.760(3) Å}]; [\text{O}4\text{-H}31\text{A} \cdots \text{O}3 \text{ 2.753(3) Å, } -x, 1-y, 2-z; \text{O}4\text{-H}31\text{B} \cdots (\text{O}5)_s \text{ 2.801(4) Å, } -1+x, y, z; (\text{O}5)_s\text{-H}5\text{B} \cdots \text{O}5_s \text{ 2.926(5) Å, } 1-x, -y, 2-z]$.

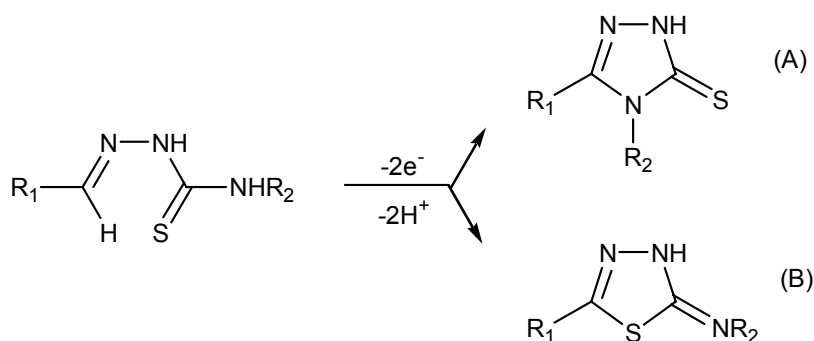
♦ *Ciclación de tiosemicarbazonas*

É ben coñecido que as semicarbazonas e as tiosemicarbazonas son compostos polifuncionalizados que ciclan dun xeito sinxelo pola acción de bases,⁶¹ ácidos,⁶² oxidantes⁶³ así como doutros axentes de ciclación,⁶⁴ sendo precursores versátiles na preparación de compostos heterocíclicos de cinco ou seis membros. De feito, a ciclación oxidativa das tiosemicarbazonas está a ser empregada como unha alternativa á síntese orgánica convencional de heterociclos, constituíndo un método barato para preparar moléculas aromáticas nun único paso. Esta vía de síntese fai accesible unha ampla variedade de heterociclos en condicións de reacción moi diferentes.

Recentemente atopouse que nalgúns ocasións estes procesos de peche de anel teñen lugar inducidos por ións metálicos en estados de oxidación altos (Fe^{3+} , Cu^{2+}). A pesar de que aínda non se coñece ben o mecanismo exacto do proceso, tense suxerido que os ións metálicos xogan un papel fundamental nestes procesos, probablemente debido a efectos tanto inductivos como estereoquímicos.⁶⁵ Sen embargo, no seu estudo mecanístico xorden algunhas dificultades debido á natureza dos ións metálicos como ácidos de Lewis, xa que se poden formar diferentes complexos catiónicos como substrato. Baixo estas circunstancias é difícil determinar experimentalmente os pasos exactos do mecanismo de reacción, así como identificar os intermedios que neles se forman. É por isto que segue sendo necesaria moita máis investigación para profundizar no coñecemento deste tipo de reaccións.

No caso dos ligandos tipo tiosemicarbazona, a ciclación oxidativa da lugar principalmente a aneis 1,2,4-triazol (A) ou 1,3,4-tiodiazol (B) (Esquema 4.8), dependendo do mecanismo da síntese.^{40b, 66} Facendo unha análise polo miúdo da información dispoñible, podemos apuntar que a formación do anel triazol podería estar inducida por un ataque electrófilo do axente oxidante sobre o átomo de nitróxeno tioamídico seguida dunha transferencia dun electrón e finalmente dunha

etapa de peche do anel. Por outro lado, a formación do heterociclo tiadiazol ten lugar inducida por un ataque do catión metálico no átomo de nitróxeno imínico seguido dun paso de peche do anel para dar lugar, finalmente, a unha etapa de eliminación de hidróxeno.



Esquema 4.8: Produtos da ciclación heterocíclica de tiosemicarbazonas: anel (A) 1,2,4-triazol-3-tiona e anel (B) 1,3,4-tiadiazol.

Na bibliografía recóllense outros procesos de oxidación que amosan a aparición de grupos sulfato procedentes da oxidación do átomo de xofre tioamídico^{33, 34} ou da desulfurización dun complexo de Cu(II) derivado de tiosemicarbazona mediante a transformación do grupo tioamida en nitrilo.³⁷ Tal situación foi exposta anteriormente no apartado 4.2.2.2.1.

Todos estes procesos poñen de manifesto a versatilidade dos esqueletos tiosemicarbazona para xerar novos sistemas heterocíclicos orgánicos e inorgánicos dun xeito sinxelo.

4.4.2.2.2. Estrutura cristalina do complexo $[Zn(TsEt)]_4$ ⁵⁶

A recristalización do complexo de Zn(II), $Zn_4(TsEt)_4 \cdot 2H_2O$, en distintos disolventes permitiunos obter monocristais incoloros que resultaron ser pouco estables fóra da disolución, o que afectou á calidade dos datos recollidos. Tódolos intentos de obter cristais de mellor calidade foron infrutuosos. Aínda así púidose realizar un refinamento preliminar que foi suficiente para determinar a estrutura do composto $[Zn(TsEt)]_4$ (Figura 4.44).

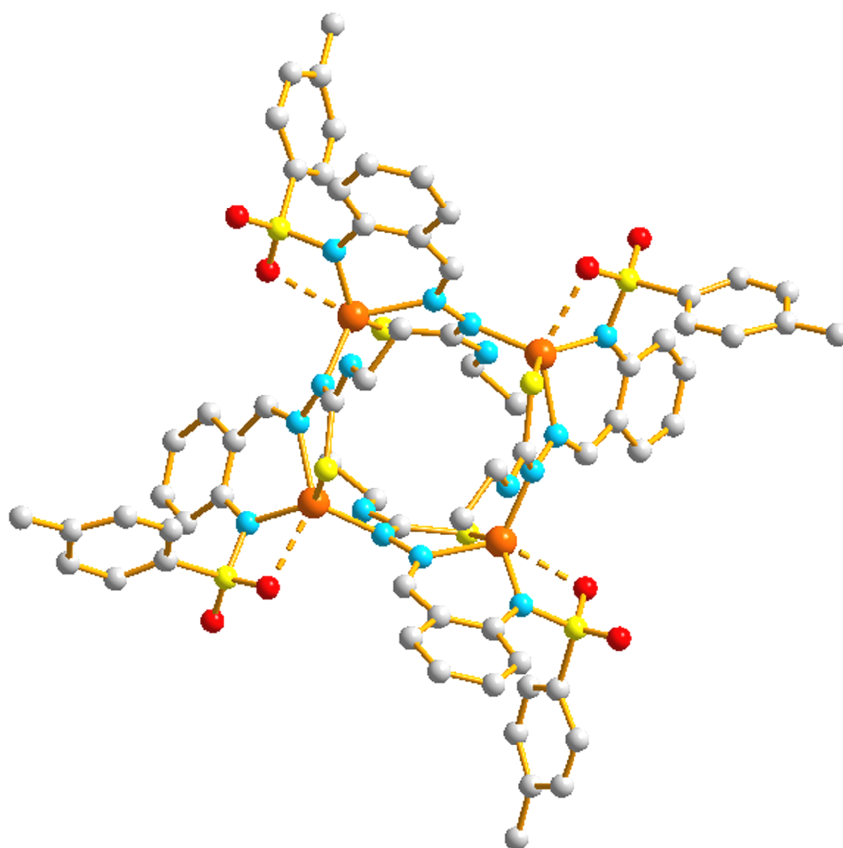


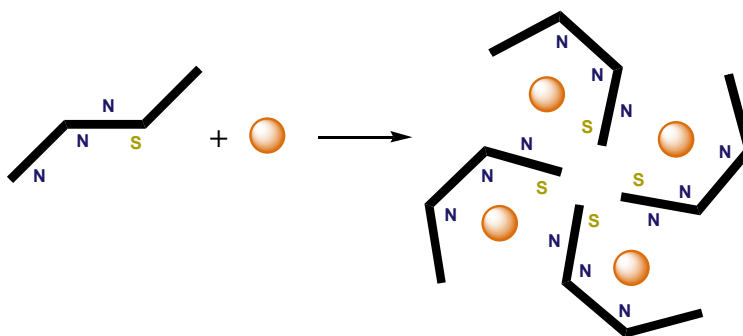
Figura 4.44: Estrutura cristalina do complexo tetranuclear $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$.

A estrutura obtida é un complexo tetranuclear neutro de Zn(II) cun entorno de coordinación tetraédrico distorsionado $[\text{N}_3\text{S}]$ arredor de cada centro metálico. Cada ión Zn(II) está coordinado por dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[\text{TsEt}]^{2-}$: unha molécula utiliza os átomos de nitróxeno tosilamídico e imínico e o átomo de xofre tioamídico, mentres que a segunda molécula de ligando aporta o átomo de nitróxeno hidracídico para completar a esfera de coordinación do centro metálico. Para que se producise a coordinación, o ligando bidesprotonado $[\text{TsEt}]^{2-}$ experimentou un xiro nos enlaces N-C tioamídicos de xeito que o átomo de xofre se orientou cara ó centro metálico. Formáronse así dous aneis quelato contiguos: un anel de seis membros $[\text{Zn}-\text{N}_{\text{AM}}-\text{C}-\text{C}-\text{N}_{\text{IM}}]$ e outro de cinco membros $[\text{Zn}-\text{N}_{\text{IM}}-\text{N}_{\text{HID}}-\text{C}-\text{S}_{\text{TIO}}]$.

Adicionalmente un dos átomos de osíxeno de cada grupo tosilo está preto dun centro metálico ($\text{Zn}-\text{O} \sim 2.459 \text{ \AA}$), o que da lugar a interaccións secundarias de tipo intramolecular. Estas distancias están dentro do intervalo das atopadas en ligandos dinucleantes (próximas a 2.5 \AA), pero non se poden considerar verdadeiros enlaces de

coordinación xa que son máis longas que a suma dos seus radios de Van der Waals. A existencia destas interaccións febles e o impedimento estérico exercido polos grupos etilo terminais dunha unidade de ligando veciña evitan a coordinación de moléculas de ligando adicionais.

A situación coordinativa atopada neste complexo correspóndese á que se representa no Esquema 4.9. Nela cada molécula de ligando bidesprotonado coordina a un centro metálico utilizando o sistema $[N_2S]$ dador, empregando adicionalmente o átomo de nitróxeno hidracídico para coordinarse a un segundo ión metálico.



Esquema 4.9: Autoensamblaxe do complexo tetranuclear $[Zn(TsEt)]_4$.⁵⁶

O feito de obter neste complexo de Zn(II) unha estrutura de cadrado metálico ven dado fundamentalmente polo tamaño do ión metálico e a súa preferencia pola coordinación tetraédrica. Neste cadrado supramolecular os catro átomos de cinc están situados nos vértices do polígono, formando ángulos Zn-Zn-Zn próximos a 90° . Este paralelogramo é practicamente plano, sendo as distancias entre átomos de cinc contiguos da orde de 4.7 Å. Tal como era de esperar, os aneis aromáticos dos grupos bencilideno e tosilo están dispostos de tal xeito que se minimizan as repulsións estéricas entre eles, quedando orientados os grupos tosilo terminais cara ó exterior do cadrado.

Este modo de coordinación crea unha cavidade cadrada distorsionada con dimensións máis pequenas (da orde de 4 Å) que a distancia entre centros metálicos xa que as cadeas dos ligandos tiosemicarbazona están lixeiramente orientadas cara ó interior da cavidade. Esta particular autoensamblaxe xera na cela cristalina unha rede supramolecular 3D (Figura 4.45), similar á estrutura das zeolitas⁶⁷ (ver Capítulo 1, apartado 1.1.2.3.6), que podería ser axeitada para aloxar no seu interior moléculas pequenas ou ións a través de enlaces de hidróxeno.

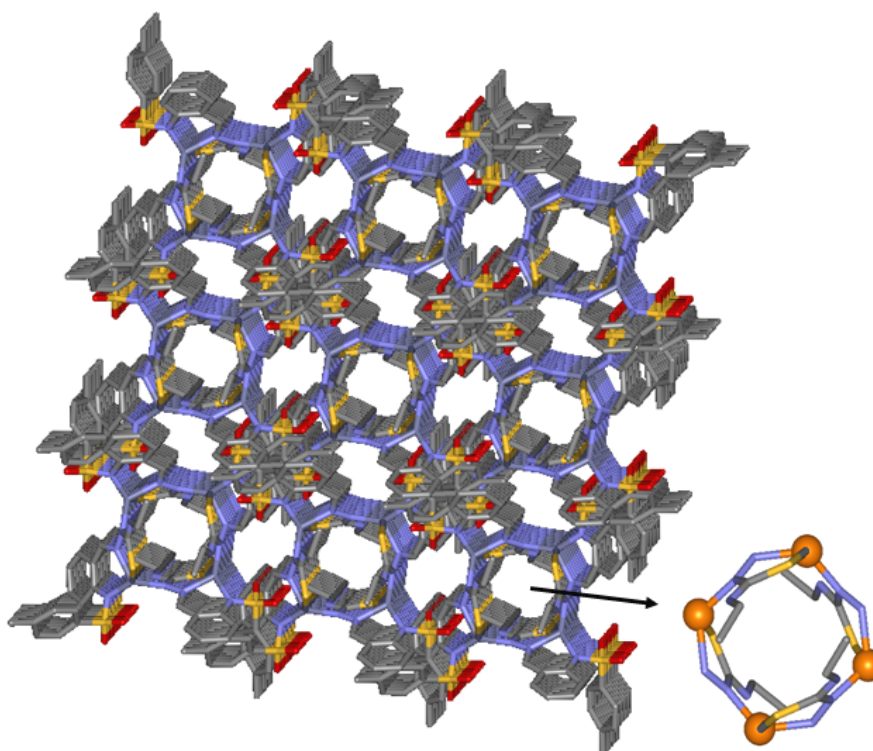


Figura 4.45: Estrutura porosa xerada polo complexo tetranuclear $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$.

4.4.2.2.3. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$ ⁵⁶

A partir das augas nais procedentes da síntese electroquímica do complexo de Pb(II) obtivéronse cristais laranxas do complexo $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$. A súa estrutura cristalina amósase na Figura 4.46 e os datos cristalográficos máis significativos atópanse na Táboa 4.41. Na Táboa 4.42 recóllense as principais distancias e ángulos de enlace.

O complexo $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$ é un dímero de Pb(II) no que dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[\text{TsEt}]^{2-}$ coordinan a dous átomos de chumbo, adoptando unha disposición tipo *caixa*.

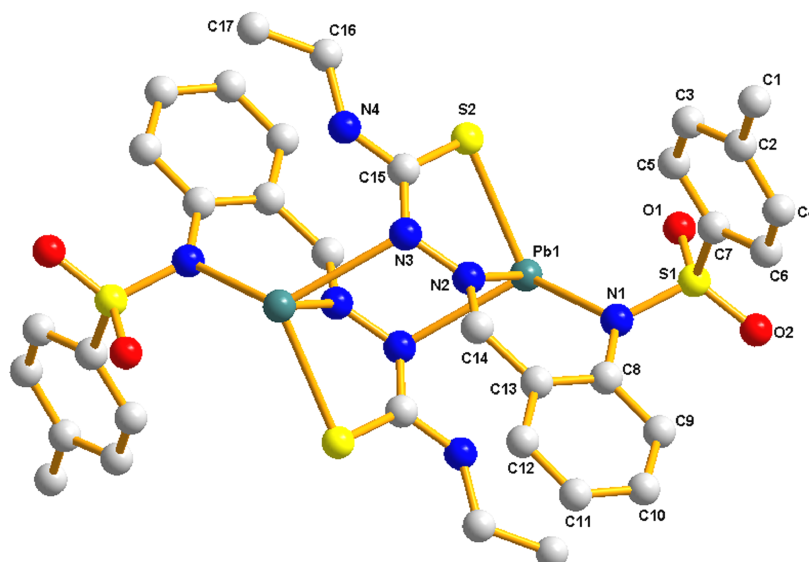


Figura 4.46: Estrutura cristalina do complexo [Pb(TsEt)]₂.

[Pb(TsEt)] ₂			
<i>Fórmula molecular</i>	Pb ₂ C ₃₄ H ₃₆ N ₈ O ₄ S ₄	<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>Peso molecular</i>	1163.37	<i>Z</i>	2
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	<i>μ/mm²</i>	8.946
<i>a/Å</i>	8.708(2)	<i>Reflexións medidas</i>	11971
<i>b/Å</i>	10.569(2)	<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	3671 (0.0237)
<i>c/Å</i>	10.963(2)	<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	3671/1/245
<i>α/°</i>	78.131(4)	<i>Índices R_w finais [I>2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0170
<i>β/°</i>	79.032(4)		wR ₂ = 0.0428
<i>γ/°</i>	85.183(4)	<i>Índices R_w (tódolos datos)</i>	R ₁ = 0.0191
<i>Volume /Å³</i>	968.3(4)		wR ₂ = 0.0435
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.769, -0.748

Táboa 4.41: Datos cristalográficos do complexo [Pb(TsEt)]₂.

Cada ión Pb(II) atópase nun entorno tetraédrico distorsionado [N₃S] constituído polo átomo de xofre tioamídico, o nitróxeno tosilamídico e o nitróxeno imínico da unidade de ligando máis próxima. A esfera de coordinación de cada centro metálico complétase co nitróxeno hidracídico da segunda unidade de ligando. Este comportamento coordinativo da lugar a dous aneis quelato de cinco membros (A) [Pb1-N2-N3-C15-S2], dous de seis membros (B) [Pb1-N1-C8-C13-C14-N2] e un terceiro metalociclo central de seis membros (C) [Pb1-N3-N2-Pb1-N3-N2], os cales

proporcionan estabilidade ó sistema. Os aneis quelato **A** e **B** son esencialmente planos [$\text{rms(A)}=0.2077 \text{ \AA}$; $\text{rms(B)}=0.2715 \text{ \AA}$] mentres que o metalociclo **C** que inclúe ós dous átomos de chumbo adopta unha disposición tipo *silla* (Figura 4.47). Os ángulos entre estes aneis quelato amosan a distorsión da xeometría con respecto á tetraédrica ideal [$\text{AB}= 34.65(0.1)^\circ$; $\text{BC}= 15.88(0.3)^\circ$].

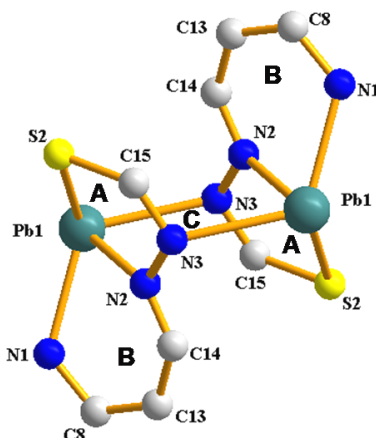


Figura 4.47: Aneis quelato do complexo $[\text{Pb}(\text{TsEt})_2]$.

O índice de coordinación catro é pouco usual en complexos de chumbo e ata o momento foron publicados moi poucos exemplos.⁶⁸ Os datos cristalográficos atopados na bibliografía revelan que o índice de coordinación nos complexos de Pb(II) normalmente é maior de seis, sendo oito, nove e dez os máis comúns.⁶⁸ En particular, no caso de complexos de chumbo con ligandos tiosemicarbazona atopamos dous complexos con xeometrías de coordinación piramidal cadrada⁶⁹ ou piramidal trigonal⁷⁰ en torno ó átomo de chumbo, actuando nestes casos o par electrónico solitario como estereoquimicamente activo. Isto da lugar a unha distribución de carga non esférica arredor do ión Pb(II) orixinándose un oco na disposición do ligando arredor do ión metálico.⁷¹

As distancias Pb-N e Pb-S formadas polo ión metálico e o sistema $[\text{N}_2\text{S}]$ dador de cada ligando posúen valores similares ós atopados noutros complexos de chumbo con este tipo de ligandos.^{6, 69} No noso complexo $[\text{Pb}(\text{TsEt})_2]$, dúas das tres distancias Pb-N están de acordo coa proposta de Hancock sobre a existencia dun par solitario estereoquimicamente activo, presentando valores Pb1-N1 2.459(3) e Pb1-N2 2.426(2) Å, respectivamente. A terceira distancia, Pb1-N3 2.618(3) Å, está fóra do intervalo xa que o átomo de nitróxeno pertence a unha molécula de ligando máis afastada.⁴²

[Pb(TsEt)]₂			
Pb1-N3	2.618(3)	C14-N2	1.283(4)
Pb1-N1	2.459(3)	N2-N3	1.399(3)
Pb1-N2	2.426(3)	C15-S2	1.734(3)
Pb1-S2	2.724(1)	N3-C15	1.323(4)
S1-N1	1.576(3)	C15-N4	1.338(4)
N1-C8	1.408(4)		
N2-Pb1-N1	70.85(9)	N3-Pb1-S2	96.86(6)
N2-Pb1-S2	70.56(6)	C8-N1-S1	123.5(2)
N1-Pb1-N3	117.29(8)	C14-N2-N3	112.9(3)
N1-Pb1-S2	114.64(7)	N3-C15-S2	126.8(2)
N2-Pb1-N3	71.22(8)	N4-C15-S2	119.2(3)


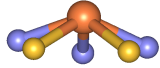
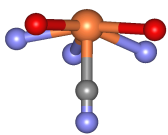
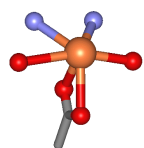

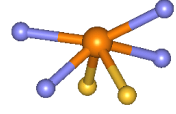
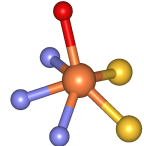
Táboa 4.42: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Pb(TsEt)]₂.

A ausencia de ligandos adicionais na posición apical libre tamén podería estar causada pola existencia dunha interacción secundaria intramolecular entre cada átomo de chumbo e un dos osíxenos do grupo tosilo, dada a curta distancia de enlace que presentan [Pb1-O1 2.909(2) Å]. Tendo isto en conta, e considerando que o par solitario actúa como estereoquimicamente activo, o entorno de coordinación arredor de cada átomo de chumbo podería describirse alternativamente como octaédrico distorsionado. Deste xeito, catro das posicións de coordinación estarían ocupadas polo sistema [N₃S] doador proporcionado polas dúas moléculas de ligando bidesprotonado [TsEt]²⁻, o átomo de osíxeno O1 do grupo tosilo e o par electrónico solitario do chumbo completando o entorno hexacoordinado.

A distorsión da xeometría tetraédrica ideal vese claramente reflexada nos ángulos N-Pb-N e N-Pb-S sustentados polos centros metálicos e os átomos doadores no ligando tiosemicarbazona derivado de tosilo. Esta distorsión do poliedro está ademais reforzada pola desviación da planaridade do átomo de chumbo e do sistema doador [N₃S]. A máxima desviación do plano [N₃S] calculado por mínimos cadrados é de 0.061 Å, co átomo de chumbo situado 1.374 Å sobre este plano.

Neste complexo tetracoordinado a distorsión do átomo de chumbo é maior que a distorsión presentada noutros compostos preparados no noso grupo de investigación que tamén amosan o “*efecto do par inerte*”.^{6a, 46} Os datos dispoñibles permiten concluír que a desviación do átomo de chumbo do sistema de átomos dadores é maior canto máis pequeno é o índice de coordinación, tal como se observa na Táboa 4.43. Máis

adiante, no Capítulo 6, analizaremos o comportamento en disolución dos complexos de Pb(II) desta tese, e tentaremos afondar máis neste estudo comparativo.

Complexo	Entorno	Desviación (Å)	i.c.	
[Pb(TsEt)] ₂ ⁵⁶	[N ₃ S]	1.3745	4	
[Pb(H ₂ DAPTsz-Me)] ^{6a}	[N ₃ S ₂]	1.1000	5	
[Pb(H ₂ daps)(CN)][Et ₄ N] ⁴⁶	[N ₃ O ₂ C]	0.4297	6	
[Pb(Hdaphs)(CH ₃ COO)] ⁴⁶	[N ₂ O ₄]	0.3116	6	
[Pb(PCAEt) ₂]	[N ₄ S ₂]	0.3110	6	
[Pb(L) ₂] ^{6b}	[N ₄ S ₂]	0.7006	6	
[Pb(L ^{Et})(DMSO)] ⁷²	[N ₃ S ₂ O]	1.028	6	

Táboa 4.43: Comparación da desviación do átomo de chumbo do sistema doador do ligando en diferentes complexos derivados de tiosemicarbazona e hidrazona.

4.4.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos complexos metálicos realizáronse empregando pastillas de KBr. Na Táboa 4.44 indícanse as bandas máis significativas dos espectros do ligando libre e dos complexos obtidos. A modo de exemplo, na Figura 4.48 amósase o espectro IV do complexo de Zn(II). A asignación das bandas realizouse segundo a bibliografía consultada²⁰ e a experiencia previa.^{6, 18, 19c}

Complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona

Composto	O–H/ N–H	C=N + C–N	(SO ₂) _{AS} /(SO ₂) _S	CS	N–N
H ₂ TsEt	-/3367 d, 3151 m	1602 m, 1547 f	1340 f/1160 f	1091 m, 814 m	1049 d
Mn ₂ (TsEt) ₂	-/ 3367 m	1609 f, 1546 f	1336 m/1159 f	1090 f, 813 d	1045 d
Fe ₂ (TsEt) ₂ ·4H ₂ O	3397 m	1597 m, 1556 m	1345 d, 1158 m	1083 m, 814 d	1047 d
Co ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	3432 d/3348 m	1598 m, 1552 m	1340 m, 1127 f	1075 f, 814 m	1036 d
Ni ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	3416 d/ 3234 d	1592 m, 1561 f	1342 m, 1134 f	1082 m, 815 d	1038 d
Cu ₂ (TsEt) ₂ ·0.5H ₂ O	3455 d/ 3395 m	1596 m, 1541 f	1334 m, 1157 f	1090 m, 811 d	1045 d
Ag ₄ (TsEt) ₂ ·3H ₂ O	3470 d/ 3395 d	1597 m, 1529 f	1333 m, 1157 f	1089 m, 812 d	1047 d
Zn ₄ (TsEt) ₄ ·2H ₂ O	3419 d/ 3362 d	1599 m, 1556 m	1340 m, 1128 f	1080 f, 812 d	1043 d
Cd ₂ (TsEt) ₂ ·CH ₃ CN	-/ 3373 d	1598 m, 1516 f	1336 m, 1125 f	1080 f, 813 d	1043 d
Pb ₂ (TsEt) ₂ ·3H ₂ O	3405 d/ 3271 m	1595 m, 1521 f	1342 m, 1122 f	1074 f, 810 m	1036 d

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 4.44: Bandas de vibración (ν , cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂TsEt.

O estudo comparativo do espectro do ligando libre cos seus correspondentes complexos permitiunos destacar os seguintes feitos:

- Na maioría dos espectros dos complexos obsérvase unha banda en torno a 3400 cm⁻¹ debido ás moléculas de auga de solvatación ou coordinación, o que confirma os resultados analíticos.

- A banda a 3151 cm⁻¹, asignable ós grupos NH no ligando libre, desapareceu nos espectros dos complexos mentres que a banda a 3367 cm⁻¹ aparece desprazada dentro do intervalo 3397-3234 cm⁻¹. Isto podería ser indicativo da coordinación do ligando ós centros metálicos na súa forma bidesprotonada, observándose soamente unha banda xerada polo grupo NH tioamídico.

- As bandas correspondentes ós modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{S})$ aparecen desprazadas nos espectros dos complexos, en xeral a números de onda menores. Este feito confirma a coordinación dos nitróxenos imínicos e sulfonamídicos ós centros metálicos así como a coordinación do xofre tioamídico a través da forma tiol do enlace. Por outro lado, a coordinación dos nitróxenos imínicos tamén afecta ó enlace N–N, xa que a súa banda característica desprázase a valores menores de números de onda.

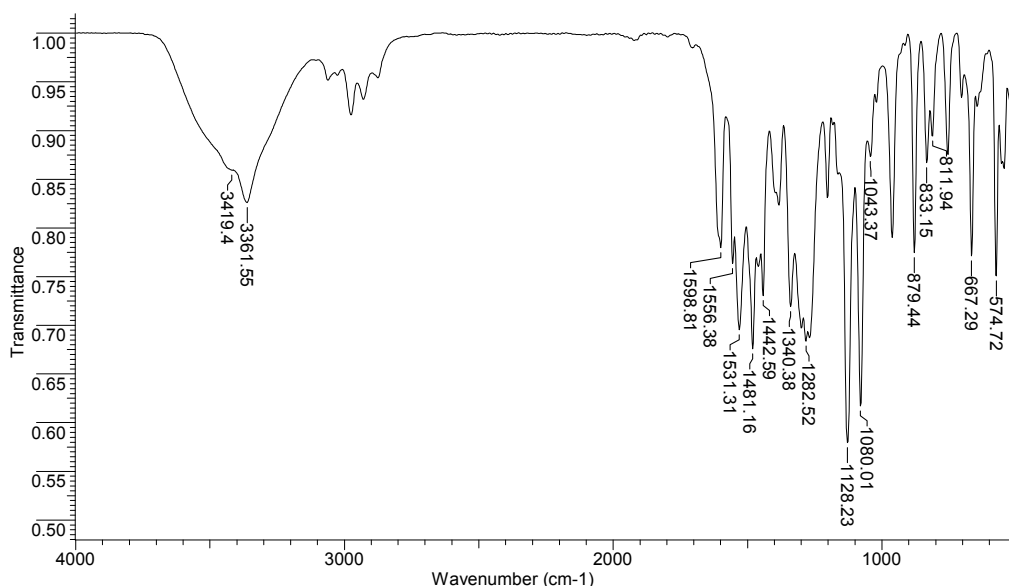


Figura 4.48: Espectro infravermello do complexo $\text{Zn}_4(\text{TsEt})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- A desprotonación do grupo NH sulfonamídico e a coordinación dos átomos de nitróxeno ós diferentes metais produce un desprazamento de carga que modifica a posición das bandas, correspondentes ós modos de vibración asimétrico e simétrico do grupo sulfonilo $\nu(\text{SO}_2)$, a números de onda menores.

4.4.2.4. Medidas de momentos magnéticos

Os valores dos momentos magnéticos experimentais dos complexos paramagnéticos derivados do ligando H_2TsEt indícanse na Táboa 4.45.

Complexo	μ_{exp} (M. B.)	Complexo	μ_{exp} (M. B.)
$\text{Mn}_2(\text{TsEt})_2$	6.0	$\text{Ni}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	3.2
$\text{Fe}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.3	$\text{Cu}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.2
$\text{Co}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	4.4		

Táboa 4.45: Momentos magnéticos dos complexos paramagnéticos derivados de H_2TsEt .

Os complexos de Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) e Cu(II) presentan, a temperatura ambiente, valores de momentos magnéticos normais para sistemas paramagnéticos de alto espín cos ións metálicos en estado de oxidación $2+$.⁴⁷ Estes resultados confirman as estequiometrías propostas mediante o análise elemental e a natureza bidesprotonada

do ligando. Os valores próximos a cero atopados para Ag(I), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) son consistentes coa súa natureza de sistemas diamagnéticos.

4.4.2.5. Medidas de conductividade molar

As medidas de conductividade molar dos complexos realizáronse utilizando acetona como disolvente. Os valores experimentais atópanse dentro do intervalo 1.4-13.6 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, o que nos indica que os complexos son compostos non electrolitos. Destes valores dedúcese que as cargas dos ións metálicos foron compensadas mediante a bidesprotonación do ligando, confirmándose deste xeito os resultados obtidos coas anteriores técnicas de caracterización.

4.4.2.6. Espectrometría de masas

A formación dos complexos e as estequiometrías propostas foron confirmadas mediante a técnica de electrospray de ión positivo (ESI+). Na Táboa 4.46 recóllense os sinais máis significativos obtidos dos espectros dos complexos. Como exemplo, na Figura 4.49 amósase o espectro ESI+ do complexo $\text{Fe}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Complexo	m/z [M] ⁺
$\text{Mn}_2(\text{TsEt})_2$	428.2 [ML+H] ⁺ ; 861.1 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
$\text{Fe}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	431.0 [ML+H] ⁺ ; 861.1 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
$\text{Co}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	434.0 [ML+H] ⁺ ; 866.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
$\text{Ni}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	433.0 [ML+H] ⁺ ; 861.1 [M ₂ L ₂ +Na-2CH ₃] ⁺
$\text{Cu}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	439.0 [ML+H] ⁺ ; 861.1 [M ₂ L ₂ +H-CH ₃] ⁺
$\text{Ag}_4(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	482.9 [ML+H] ⁺ ; 591.2 [M ₂ L+H] ⁺ ; 986.1 [M ₂ L ₂ +Na] ⁺ ; 1180.1 [M ₄ L ₂ +H] ⁺
$\text{Zn}_4(\text{TsEt})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	439.0 [ML+H] ⁺ ; 879.9 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ ; 1318.7 [M ₃ L ₃ +H] ⁺ ; 1757.9 [M ₄ L ₄ +H] ⁺
$\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	487.0 [ML+H] ⁺ ; 864.0 [ML ₂ +H] ⁺ ; 972.9 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
$\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	583.1 [ML+2H] ⁺ ; 959.2 [ML ₂ +H] ⁺ ; 1163.1 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Táboa 4.46: Sinais dos espectros ESI+ dos complexos derivados de H₂TsEt.

No caso dos complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II), a súa formación e as estequiometrías propostas para eles confirmáronse pola presenza nos espectros do ión molecular [M₂L₂+H]⁺. Para os complexos de Zn(II) e Ag(I) podemos observar os sinais correspondentes ás especies Zn₄L₄ e Ag₄L₂, respectivamente, así como diversos fragmentos inferiores derivados.

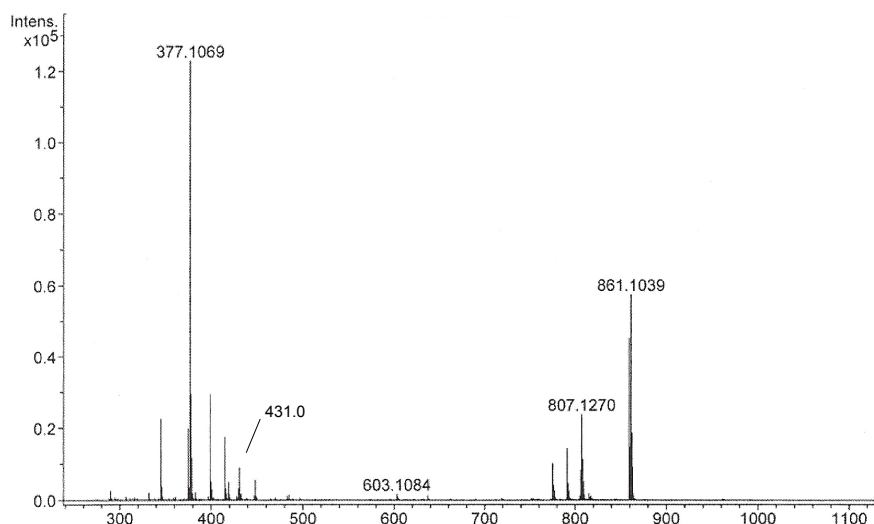


Figura 4.49: Espectro de masas ESI+ do complexo $\text{Fe}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Os sinais obtidos suxiren unha natureza polinuclear en tódolos complexos derivados de H_2TsEt , manténdose este carácter en disolución. Tal como vimos no apartado 4.4.2.2, estes resultados puideron ser confirmados para algúns dos complexos mediante DRX de monocristal.

4.4.2.7. Espectroscopia de RMN de ^1H

Os complexos de Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) e Pb(II) derivados do ligando H_2TsEt caracterizáronse mediante RMN de ^1H utilizando DMSO-d_6 como disolvente. Na Figura 4.50 amósase a superposición das zonas aromáticas do ligando libre e dos complexos diamagnéticos derivados, indicándose nos espectros a asignación dos sinais. Dita asignación foi confirmada mediante experimentos bidimensionais COSY.

A comparación entre os espectros de RMN de ^1H do ligando libre e dos complexos metálicos lévanos a establecer as seguintes pautas de comportamento:

- Nos espectros dos complexos obsérvase a desaparición dos sinais dos grupos NH sulfonamídico (H_1) e hidracídico (H_2), que no ligando libre aparecen a 11.5 e 9.9 ppm respectivamente. Isto indica que o ligando coordina ós ións metálicos na súa forma bidesprotonada $[\text{TsEt}]^{2-}$.
- A coordinación do ligando bidesprotonado ós ións metálicos vese tamén confirmada polo forte desprazamento a campo alto da sinal correspondente ó grupo NH tioamídico (H_3), comportamento que xa foi atopado anteriormente noutros

complexos tiosemicarbazona.^{6, 18, 53} Este feito podería atribuírse ó establecemento de enlaces de hidróxeno en disolución.

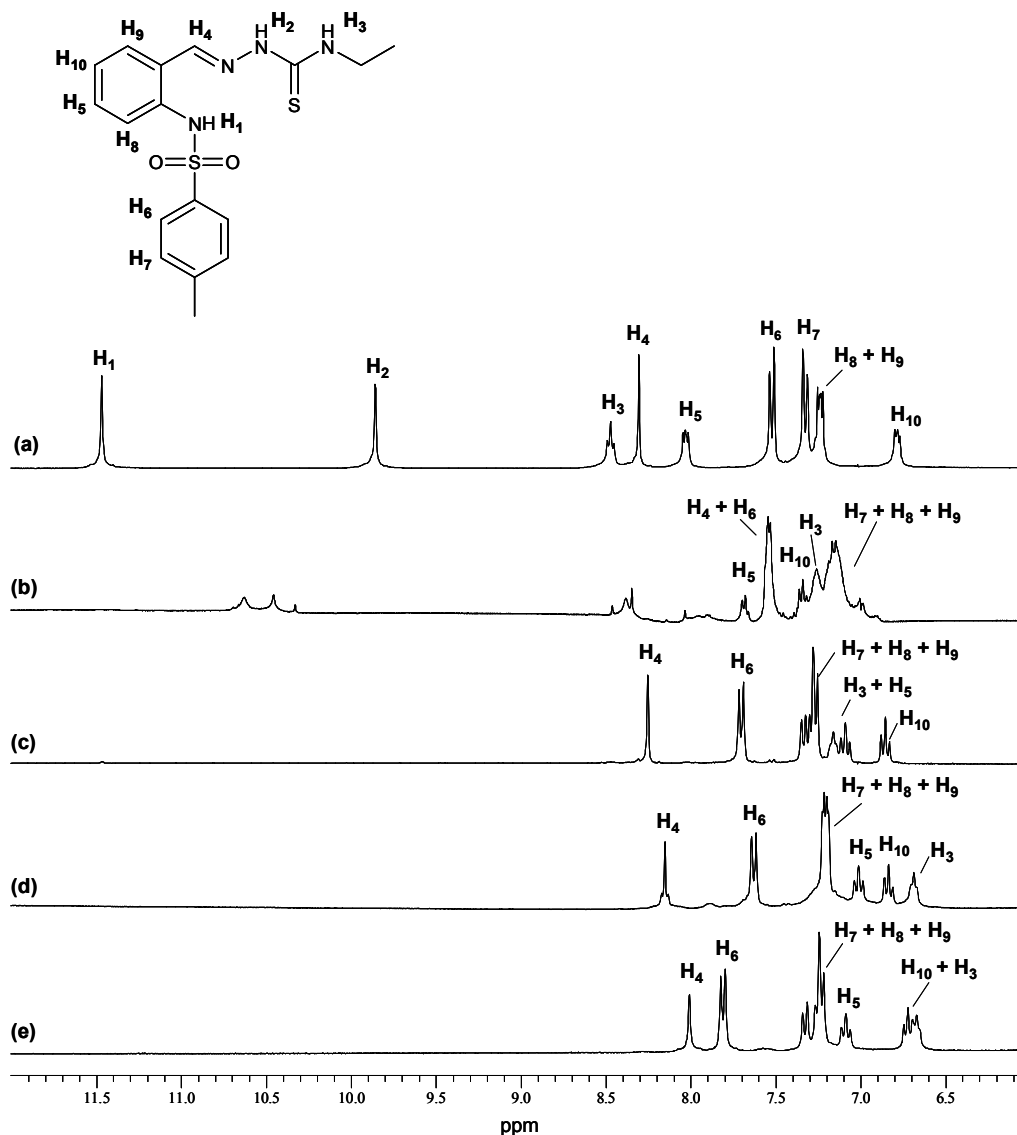


Figura 4.50: Superposición da zona aromática dos espectros de RMN de ^1H (DMSO-d_6) correspondentes ó ligando H_2TsEt (a) e ós complexos $\text{Ag}_4(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Zn}_4(\text{TsEt})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (d) e $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (e).

$\text{Ag}_4(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: δ 7.68 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz), 7.58-7.50 (m, 3H), 7.35 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.26 (t, 1H, $J = 4.8$ Hz), 7.20-7.08 (m, 3H), 7.00 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 3.57 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.34 (s, 3H), 1.29 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz) ppm.

Zn₄(TsEt)₄·2H₂O: δ 8.25 (s, 1H), 7.70 (d, 2H, J=7.9 Hz), 7.33 (d, 1H, J=6.9 Hz), 7.31-7.22 (m, 3H), 7.16 (t, 1H, J=4.8 Hz), 7.09 (t, 1H, J=7.4 Hz), 6.85 (t, 1H, J=7.4 Hz), 3.19 (q, 2H, J=7.3 Hz), 2.30 (s, 3H), 1.12 (t, 3H, J=7.3 Hz) ppm.

Cd₂(TsEt)₂·CH₃CN: δ 8.15 (s, 1H), 7.63 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.25-7.15 (m, 4H), 7.01 (t, 1H, J=7.7 Hz), 6.83 (t, 1H, J=7.7 Hz), 6.69 (t, 1H, J=4.8 Hz), 3.18 (q, 2H, J=7.3 Hz), 2.28 (s, 3H), 1.15 (t, 3H, J=7.3 Hz) ppm.

Pb₂(TsEt)₂·3H₂O: δ 8.01 (s, 1H), 7.81 (d, 2H, J=7.9 Hz), 7.33 (d, 1H, J=8.5 Hz), 7.29-7.19 (m, 3H), 7.09 (t, 1H, J=7.4 Hz), 6.72 (t, 1H, J=7.4 Hz), 6.67 (t, 1H, J=4.7 Hz), 3.27 (q, 2H, J=7.1 Hz), 2.29 (s, 3H), 1.11 (t, 3H, J=7.1 Hz) ppm.

- No complexo de prata o sinal do protón imínico H₄ desprázase considerablemente a campo alto, mentres que nos complexos de cinc, cadmio e chumbo este desprazamento é menor. Este sinal está flanqueado no complexo de cadmio por sinais satélite debido ó acoplamento spin-spin entre os isótopos ^{111/113}Cd, indicando que este complexo é cinéticamente inerte durante o rexistro do experimento.

- A formación dos complexos tamén da lugar a un desprazamento dos sinais correspondentes ós aneis aromáticos do grupo tosilo e bencilideno. Por outro lado, os protóns alifáticos experimentan lixeiros desprazamentos a campo alto en comparación cos sinais do ligando.

- No espectro do complexo de Ag aparecen sinais de baixa intensidade entre 8.0 e 11.0 ppm que non se corresponden ós sinais do ligando libre, o que podería ser indicativo dun equilibrio entre diferentes especies en disolución.

- Os sinais dos protóns dos grupos metilo nos complexos apenas experimentan desprazamentos con respecto ó ligando libre, exceptuando os protóns metilenos que se desprazan lixeiramente a campo máis alto.

4.4.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H₂TsEt

♦ O ligando tridentado H₂TsEt forma complexos neutros dímeros M₂L₂ cos ións metálicos divalentes Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II). En cambio, os complexos de Zn(II) e Ag(I) forman compostos do tipo Zn₄L₄ e Ag₄L₂ respectivamente. En todos estes complexos o ligando atópase na súa forma bidesprotonada, compensando así a carga positiva dos ións metálicos.

♦ Determináronse as estruturas cristalinas de dous complexos dímeros de Cu(II), un de Pb(II) e dun complexo tetrámero de cinc(II). Estes complexos deixan

Complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona

constancia da versatilidade que presenta o ligando H_2TsEt na súa química de coordinación.

♦ Os complexos de Cu(II) , $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, son dímeros con xeometría de coordinación plano-cadrada e piramidal cadrada distorsionadas, respectivamente. En ámbolos dous complexos o ligando posúe unha estrutura diferente á inicial debido a un proceso de ciclación oxidativa e posterior adición dun fragmento acetamida, sendo este proceso inducido polo ión metálico.

♦ O complexo $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$ é un composto tetranuclear cun entorno de coordinación tetraédrico distorsionado. A formación dunha cavidade interna no complexo xera un empacramento tridimensional poroso do tipo *zeolita*.

♦ O complexo de Pb(II) , $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$, é un dímero con xeometría de coordinación tetraédrica distorsionada, actuando o par solitario de cada átomo de chumbo como estereoquimicamente activo.

♦ As estruturas dos restantes complexos dos ións metálicos divalentes poderían ser semellantes á atopada no complexo de chumbo(II) con entorno de coordinación tetraédrico arredor dos centros metálicos. A natureza dímera destes complexos foi confirmada mediante espectrometría de masas.

4.5. Síntese e caracterización dos complexos derivados de *H₂DAPDsEt*

Os complexos metálicos neutros derivados do ligando pentadentado *H₂DAPDsEt* (Figura 4.51) preparáronse empregando o procedemento electroquímico.

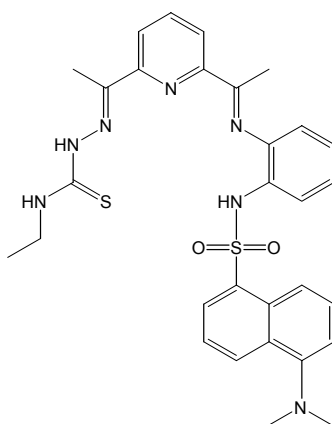


Figura 4.51: Ligando *H₂DAPDsEt*.

A caracterización dos complexos mediante diferentes técnicas permitiunos confirmar tanto a súa obtención como a súa pureza.

4.5.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos

Mediante síntese electroquímica preparáronse os complexos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) derivados do ligando *H₂DAPDsEt*, os cales foron illados con alta pureza e aceptable rendemento.

Para levar a cabo a síntese dos complexos, disolveuse previamente o ligando quentando lixeiramente ata a completa disolución do mesmo. En tódolos casos traballouse baixo unha intensidade de corrente de 10 mA e valores de potencial entre 19 e 22 V, burbullando a cela continuamente con N₂ durante a síntese. Na Táboa 4.47 recóllense as condicións experimentais empregadas nas sínteses dos complexos.

Para os complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) obtivéronse valores de eficiencia electrónica da cela próximos a 0.5 mol·F⁻¹. Isto suxire que se poñen en xogo dous electróns no proceso polo que podemos propor un mecanismo semellante ós propostos nos apartados 4.3.1 e 4.4.1.

Metal	H ₂ DAPDsEt (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.5	45
Fe	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.5	58
Co	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.5	61
Ni	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.6	49
Cu	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.5	78
Ag	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.9	82
Zn	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.5	53
Cd	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.4	66
Sn	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.5	41
Pb	0.1	acetonitrilo	10	0.91	0.6	72

Táboa 4.47: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos con H₂DAPDsEt.

Como era de esperar, a eficiencia da cela para o complexo de Ag(I) é próxima a 1 mol·F⁻¹ xa que está implicado un electrón por cada átomo metálico. En función da monodesprotonación ou bidesprotonación do ligando podemos considerar dous mecanismos de reacción, tal como se propuxo nos apartados 4.3.1 e 4.4.1 para os complexos derivados dos ligandos H₂DABEt e H₂TsEt.

Podemos concluír que por síntese electroquímica é posible a bidesprotonación deste ligando pentadentado mixto (tiosemicarbazona e dansilado) e a obtención de complexos neutros con metais divalentes de fórmula estequiométrica ML, feito xa demostrado anteriormente no grupo de investigación con ligandos de igual natureza.^{6a, 18}

No caso do complexo de Ag(I) o valor da eficiencia estaría dacordo cunha estequiometría M(HL) ou ben M₂(L), en función do grao de desprotonación que acade o ligando.

4.5.2. Caracterización dos complexos derivados de H₂DAPDsEt

A formación e pureza dos complexos metálicos derivados do ligando H₂DAPDsEt comprobáronse mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución.

Seguidamente sinalaremos as propiedades físicas máis significativas destes compostos e comentaremos os resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterización.

4.5.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Os resultados analíticos dos complexos metálicos derivados de H₂DAPDsEt e as estequiometrías para eles propostas recóllense na Táboa 4.48.

Os datos obtidos parecen indicar que, en xeral, se trata de compostos mononucleares de fórmula ML·nH₂O. No caso do complexo de Ag(I), este responde a unha estequiometría Ag₂L·2H₂O.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn(DAPDsEt)·4H ₂ O	49.0 (50.6)	5.3 (5.5)	13.1 (13.8)	8.7 (9.0)
Fe(DAPDsEt)·3H ₂ O	49.9 (51.8)	5.4 (5.3)	13.7 (14.1)	8.8 (9.2)
Co(DAPDsEt)·3H ₂ O	49.1 (51.6)	5.0 (5.3)	13.4 (14.0)	9.0 (9.2)
Ni(DAPDsEt)·4H ₂ O	48.4 (50.3)	5.2 (5.4)	13.2 (13.7)	9.4 (9.0)
Cu(DAPDsEt)·4H ₂ O	47.5 (49.9)	5.2 (5.4)	13.3 (13.6)	8.6 (8.9)
Ag ₂ (DAPDsEt)·2H ₂ O	41.4 (43.0)	3.6 (3.7)	11.1 (11.7)	7.6 (7.7)
Zn(DAPDsEt)·2H ₂ O	51.2 (52.4)	4.8 (5.1)	14.1 (14.3)	8.9 (9.3)
Cd(DAPDsEt)·4H ₂ O	44.9 (46.8)	4.8 (5.1)	12.2 (12.7)	8.0 (8.3)
Sn(DAPDsEt)·3H ₂ O	49.9 (47.5)	4.8 (4.9)	12.6 (12.9)	8.4 (8.5)
Pb(DAPDsEt)·4H ₂ O	39.6 (41.6)	3.6 (4.5)	10.8 (11.3)	7.8 (7.4)

% Experimental (% teórico)

Táboa 4.48: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂DAPDsEt.

Os datos analíticos apuntan a que o ligando pentadentado H₂DAPDsEt se coordina na súa forma bidesprotonada [DAPDsEt]²⁻ ós ións metálicos dando lugar a complexos metálicos neutros. Tendo en conta que o ligando posúe unha rama voluminosa e maior denticidade con respecto ós ligandos tiosemicarbazona anteriormente discutidos, é de esperar que os sistemas formados sexan monómeros.

Algunhas das características dos complexos derivados do ligando H₂DAPDsEt indícanse na Táboa 4.49. Os complexos son sólidos poeirentos estables fronte á luz e ó aire a temperatura ambiente. Posúen puntos de fusión por riba dos 300 °C e presentan cores amarelas, laranxas ou marróns.

Complexo	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	Cor
Mn(DAPDsEt)·4H ₂ O	<i>MnC₃₀H₃₉N₇O₆S₂</i>	712.0	laranxa
Fe(DAPDsEt)·3H ₂ O	<i>FeC₃₀H₃₇N₇O₅S₂</i>	694.9	marrón
Co(DAPDsEt)·3H ₂ O	<i>CoC₃₀H₃₇N₇O₅S₂</i>	698.0	marrón
Ni(DAPDsEt)·4H ₂ O	<i>NiC₃₀H₃₉N₇O₆S₂</i>	715.8	castaña
Cu(DAPDsEt)·4H ₂ O	<i>CuC₃₀H₃₉N₇O₆S₂</i>	720.6	marrón
Ag ₂ (DAPDsEt)·2H ₂ O	<i>Ag₂C₃₀H₃₅N₇O₄S₂</i>	836.9	amarela
Zn(DAPDsEt)·2H ₂ O	<i>ZnC₃₀H₃₅N₇O₄S₂</i>	686.5	amarela
Cd(DAPDsEt)·4H ₂ O	<i>CdC₃₀H₃₉N₇O₆S₂</i>	769.5	amarela
Sn(DAPDsEt)·3H ₂ O	<i>SnC₃₀H₃₇N₇O₅S₂</i>	757.8	laranxa
Pb(DAPDsEt)·4H ₂ O	<i>PbC₃₀H₃₉N₇O₆S₂</i>	864.3	laranxa

Táboa 4.49: Características dos complexos derivados de H₂DAPDsEt.

A solubilidade destes complexos, en comparación cos derivados dos ligandos HPCAet e H₂DABEt, é lixeiramente maior a temperatura ambiente, o que posiblemente se debe á presenza do grupo dansilo. Son compostos moi solubles en dimetilsulfóxido e parcialmente solubles noutros disolventes polares como acetonitrilo, acetona e etanol, así como en disolventes orgánicos como cloroformo e diclorometano. Os complexos son insolubles en auga e hexano.

A pesar da maior solubilidade que presentan con respecto a outros complexos neutros derivados de tiosemicarbazona, aínda non fomos quen de obter cristais de ningún dos complexos para realizar o seu estudo por DRX.

4.5.2.2. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos complexos metálicos rexistráronse empregando pastillas de KBr. As principais bandas obtidas dos espectros do ligando libre e dos complexos metálicos recóllense na Táboa 4.50. Na Figura 4.52 amósase o espectro IV do complexo Pb(DAPDsEt)·4H₂O a modo de exemplo. A asignación das bandas realizouse segundo a bibliografía consultada²⁰ e a experiencia previa.^{6, 18, 19c}

A comparación entre os espectros do ligando libre e dos complexos metálicos permitiunos establecer as seguintes pautas de comportamento:

- A presenza de moléculas de auga de coordinación ou solvatación nos complexos confirmouse coa aparición dunha banda de intensidade débil ou media en torno a 3400 cm⁻¹. No complexo de estaño esta banda é de intensidade máis forte

envolvendo as bandas correspondentes ó grupo NH tioamídico libre, o que dificultou a súa observación.

Composto	O–H/ N–H	C=N+C–N	(SO ₂) _{AS} /(SO ₂) _S	CS	N–N
H ₂ DAPDsEt	-/ 3373 d, 3333 d	1643 m	1339 m/1150 f	1120 m, 818 d	1059 d
Mn(DAPDsEt)·4H ₂ O	3412 d/ 3213 d	1630 d	1325 m, 1148 m	1121 f, 825 d	1049 d
Fe(DAPDsEt)·3H ₂ O	3419 m/ 3265 d	1630 d	1333 m, 1146 m	1121 f, 824 d	1047 d
Co(DAPDsEt)·3H ₂ O	3399 m/ 3290 m	1634 d	1335 m, 1146 m	1122 f, 839 d	1045 m
Ni(DAPDsEt)·4H ₂ O	3400 m/ 3263 m	1632 d	1335 m, 1146 m	1121 f, 837 d	1047 m
Cu(DAPDsEt)·4H ₂ O	3431 m/ 3261 m	1630 d	1333 m, 1148 m	1122 f, 820 d	1047 d
Ag ₂ (DAPDsEt)·2H ₂ O	3400 m/ 3350 m	1630 d	1350 m, 1149 m	1119 f, 812 d	1045 m
Zn(DAPDsEt)·2H ₂ O	3437 d/ 3317 m	1639 d	1321 m, 1149 m	1128 f, 806 m	1043 m
Cd(DAPDsEt)·4H ₂ O	3435 d/ 3354 d	1632 d	1319 d, 1146 m	1122 f, 818 d	1049 m
Sn(DAPDsEt)·3H ₂ O	3420 f/-	1608 d	1330 m, 1144 m	1120 m, 820 d	1060 d
Pb(DAPDsEt)·4H ₂ O	3439 m/ 3325 m	1632 d	1319 d, 1148 m	1121 f, 816 d	1051 m

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 4.50: Bandas de vibración (**v**, cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂DAPDsEt.

- En tódolos demais espectros obsérvase a desaparición da banda a 3373 cm⁻¹ correspondente ós grupos NH no ligando libre, aparecendo a segunda destas bandas desprazada en xeral a números de onda menores. A desaparición dunha banda e o desprazamento da banda restante correspondente ó grupo NH tioamídico, poderían deberse á coordinación do ligando ós ións metálicos na súa forma bidesprotonada [DAPDsEt]²⁻.

- O desprazamento das bandas correspondentes ós modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ indica a coordinación dos dous nitróxenos imínicos e o nitróxeno piridínico ós centros metálicos, sendo a banda que aparece a 1643 cm⁻¹ no ligando libre a que experimenta maior desprazamento a frecuencias menores. A banda asignable ó enlace N-N desprázase na maioría dos casos a frecuencias menores como consecuencia da coordinación ó nitróxeno imínico.

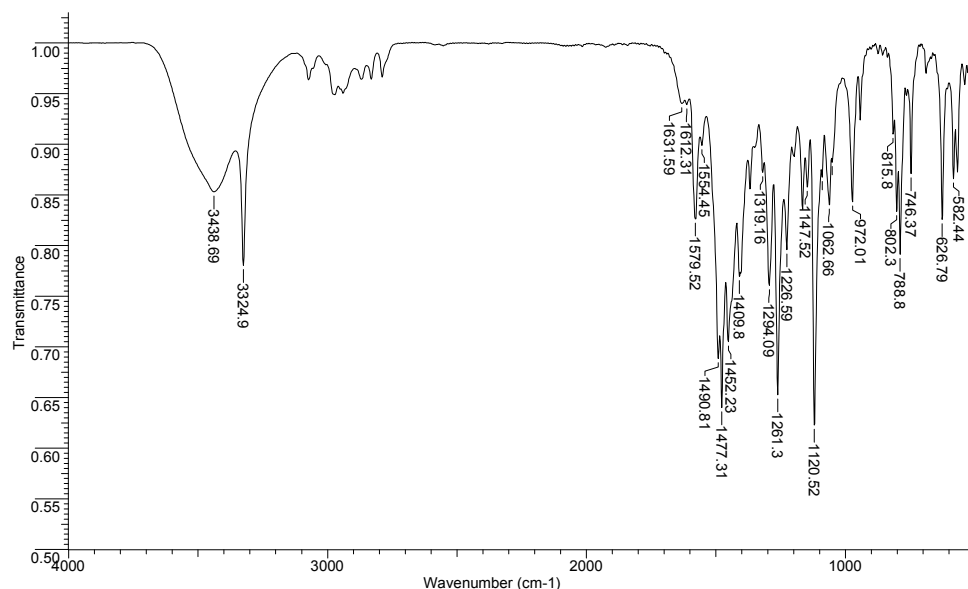


Figura 4.52: Espectro infravermello do complexo Pb(DAPDsEt)·4H₂O.

- A coordinación por parte do átomo de xofre tioamídico produce, en xeral, un desprazamento das bandas $\nu(\text{C-S})$ a frecuencias maiores en relación coas bandas $\nu(\text{C=S})$ do ligando libre.

- A desprotonación do grupo NH sulfonamídico e a coordinación do átomo de nitróxeno ós metais produce un desprazamento das bandas correspondentes ós modos de vibración $\nu(\text{SO}_2)$ asimétrico e simétrico a números de onda menores.

Os datos de infravermello dos complexos suxiren que o ligando actúa na súa forma bidesprotonada $[\text{DAPDsEt}]^{2-}$, enlazándose a través dos átomos de nitróxeno imínico, sulfonamídico e piridínico así como o átomo de xofre tioamídico.

4.5.2.3. Medidas de momentos magnéticos

Na Táboa 4.51 recóllense os valores dos momentos magnéticos correspondentes ós complexos paramagnéticos derivados do ligando H₂DAPDsEt.

Complexo	μ_{exp} (M. B.)	Complexo	μ_{exp} (M. B.)
Mn(DAPDsEt)·4H ₂ O	5.9	Ni(DAPDsEt)·4H ₂ O	3.3
Fe(DAPDsEt)·3H ₂ O	5.2	Cu(DAPDsEt)·4H ₂ O	2.0
Co(DAPDsEt)·3H ₂ O	4.2		

Táboa 4.51: Momentos magnéticos dos complexos derivados de H₂DAPDsEt.

Os valores dos momentos magnéticos obtidos a temperatura ambiente para os complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) indican que son sistemas paramagnéticos de alto espín cos ións metálicos en estado de oxidación 2+. Estes resultados confirman as estequiometrías propostas e, polo tanto, o carácter bidesprotonado do ligando nos mesmos. Os complexos de Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) presentan valores próximos a cero, como corresponde a sistemas diamagnéticos.⁴⁷

4.5.2.4. Medidas de conductividade molar

As medidas de conductividade molar dos complexos metálicos derivados do ligando H₂DAPDsEt realizáronse utilizando acetona como disolvente. Estes valores (2.4-9.1 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) poñen de manifesto que son compostos non electrolitos, polo que as cargas dos ións metálicos nos complexos foron compensadas coa desprotonación do ligando. Deste xeito confirmáronse os resultados obtidos coas restantes técnicas de caracterización.

4.5.2.5. Espectrometría de masas

Os complexos derivados de H₂DAPDsEt foron caracterizados mediante a técnica de electrospray de ión positivo (ESI+). Os sinais máis significativos dos espectros dos complexos aparecen recollidas na Táboa 4.52. Na Figura 4.53 amósase como exemplo o espectro ESI+ do complexo Sn(DAPDsEt)·3H₂O.

Complexo	m/z [M] ⁺
Mn(DAPDsEt)·4H ₂ O	641.1 [ML+H] ⁺
Fe(DAPDsEt)·3H ₂ O	642.1 [ML+H] ⁺
Co(DAPDsEt)·3H ₂ O	645.1 [ML+H] ⁺ ; 1288.3 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Ni(DAPDsEt)·4H ₂ O	644.1 [ML+H] ⁺
Cu(DAPDsEt)·4H ₂ O	651.1 [ML+2H] ⁺
Ag ₂ (DAPDsEt)·2H ₂ O	694.1 [ML+H] ⁺ ; 801.8 [M ₂ L+H] ⁺
Zn(DAPDsEt)·2H ₂ O	650.2 [ML+H] ⁺
Cd(DAPDsEt)·4H ₂ O	700.2 [ML+H] ⁺ ; 1401.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Sn(DAPDsEt)·3H ₂ O	722.1 [ML+Na] ⁺ ; 745.3 [ML+2Na] ⁺
Pb(DAPDsEt)·4H ₂ O	794.2 [ML+H] ⁺ ; 1586.9 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Táboa 4.52: Sinais dos espectros ESI+ dos complexos derivados de H₂DAPDsEt.

A presenza dos fragmentos correspondentes ás especies $[ML]^+$ para os complexos derivados do ligando $H_2DAPDsEt$ confirma a coordinación deste ligando ós ións metálicos.

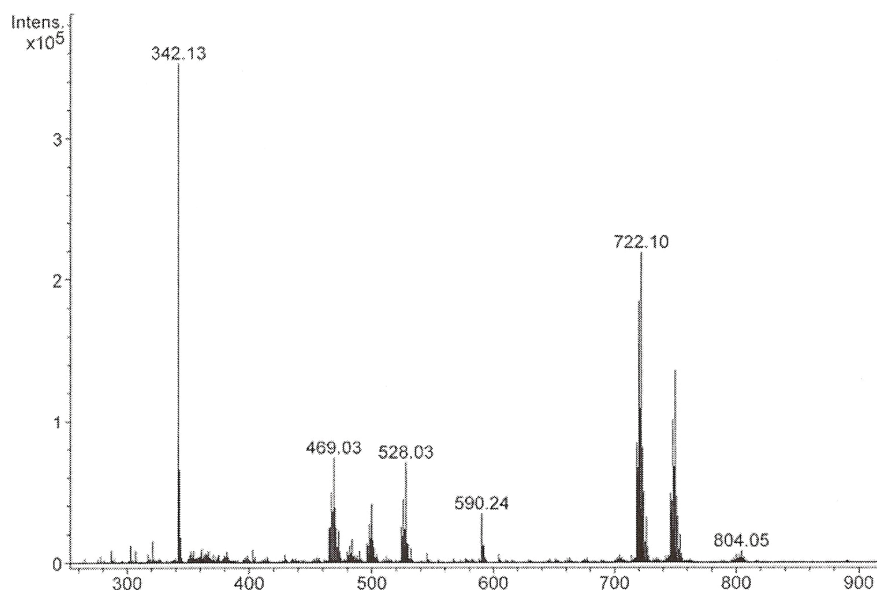


Figura 4.53: Espectro de masas ESI+ do complexo $Sn(DAPDsEt) 3H_2O$.

Tamén debemos sinalar que nos espectros dos complexos de $Co(II)$, $Cd(II)$ e $Pb(II)$ se observan sinais de menor intensidade asignables a especies dímeras M_2L_2 . Tendo en conta a maior denticidade deste ligando con respecto ós anteriores, e a falta dunha estrutura que nos confirme a posible natureza dimérica dalgúns destes compostos, debemos considerar que se trata de compostos mononucleares e que estes fragmentos proveñen de procesos de recombinación molecular en estado gaseoso.

4.5.2.6. Espectroscopia de RMN de 1H

Os complexos diamagnéticos derivados de $H_2DAPDsEt$ foron caracterizados mediante RMN de 1H utilizando $DMSO-d_6$ como disolvente. Na Figura 4.54 amósase a superposición das zonas aromáticas dos espectros do ligando libre $H_2DAPDsEt$ e dos complexos de $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Pb(II)$. A asignación dos sinais foi realizada en base a experimentos bidimensionais COSY.

Da comparación entre os espectros de RMN de ^1H do ligando libre e dos complexos metálicos diamagnéticos destacaremos os seguintes feitos:

- A desaparición nos espectros dos complexos dos sinais dos grupos NH sulfonamídico (H_1) e hidracídico (H_2), que aparecen como dous singletes no ligando libre a 10.3 e 9.5 ppm respectivamente, confirmounos que o ligando se coordina ós ións metálicos na súa forma bidesprotonada $[\text{DAPDsEt}]^{2-}$.

- O protón tioamídico H_3 atópase apantallado en tódolos complexos, dando lugar a un sinal ancho desprazado a campo alto con respecto ó ligando. Este considerable desprazamento podería ser consecuencia do establecemento de enlaces de hidróxeno en disolución entre o NH tioamídico e átomos dadores próximos, tal como sucedía nos complexos dos anteriores ligandos tiosemicarbazona e en traballos previos do grupo de investigación.^{6, 18, 53}

- Nos complexos prodúcese un apantallamento xeral dos protóns aromáticos dos aneis dansilo, fenilen e piridina xa que os sinais correspondentes se desprazan a campo alto con excepción dos protóns H_7 , H_8 , H_9 e H_{16} , desprazados na maioría dos complexos a campo baixo.

- En canto ó espectro do complexo de Ag, o ensanchamento que experimentan os sinais dificultou a súa asignación. A pesar disto, a comparación co espectro do ligando libre permitiunos concluír que neste complexo o ligando se atopa bidesprotonado, pero a súa coordinación ós ións Ag(I) da lugar a unha distribución diferente dos sinais aromáticos.

- Os protóns alifáticos atópanse en xeral apantallados xa que os seus sinais se desprazan lixeiramente a campo alto en relación cos do ligando libre.

- O espectro de RMN de ^1H do complexo de estaño amosou unha mestura de sinais que se corresponden ó complexo e á amina dansilada de partida. Isto é indicativo de que experimentou un proceso de descomposición en disolución durante o rexistro do experimento. Sen embargo, a maior concentración do complexo empregada para realizar o experimento de RMN de ^{119}Sn , permitiunos obter resultados satisfactorios (Capítulo 6, apartado 6.1.3).

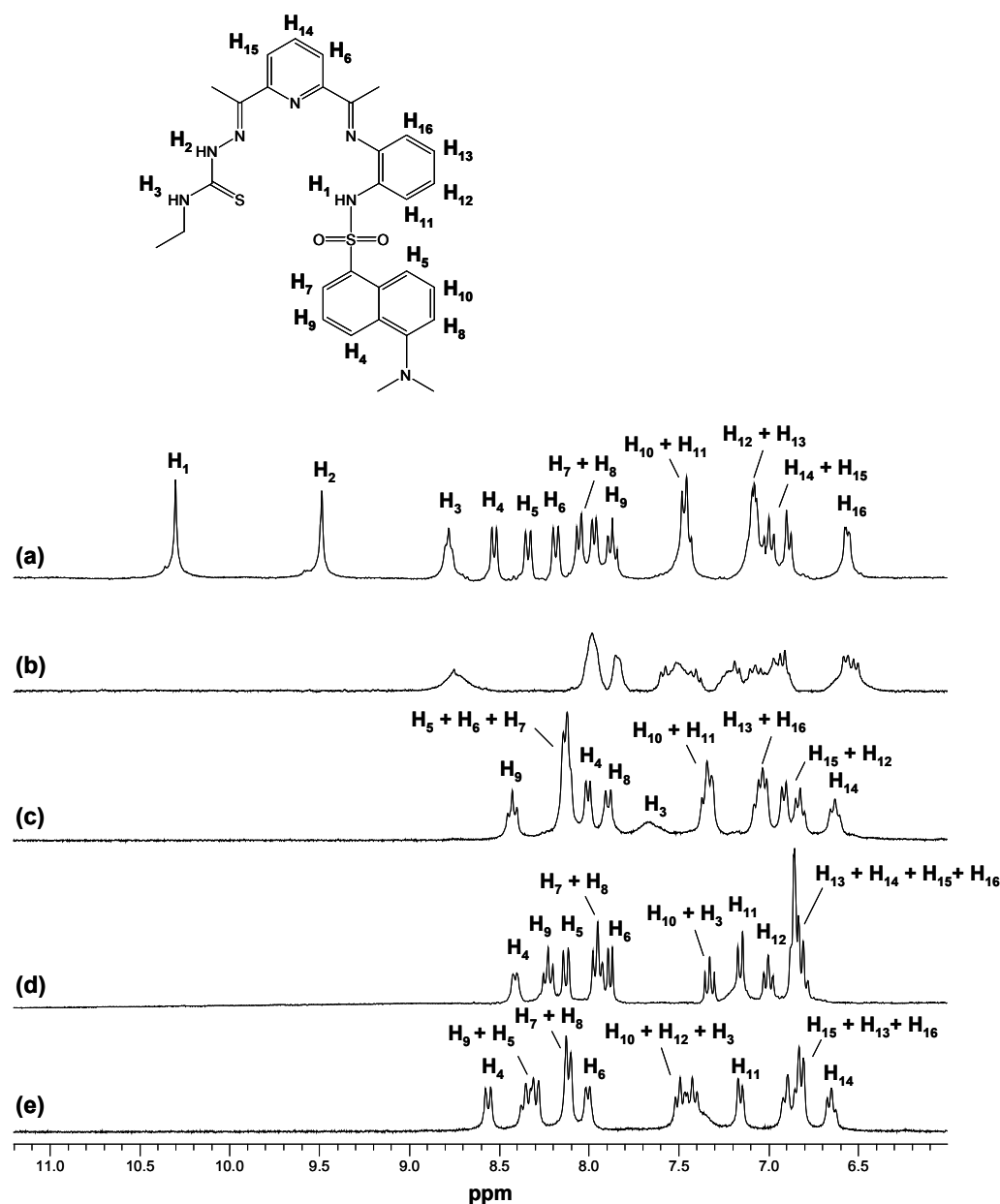


Figura 4.54: Superposición da zona aromática dos espectros de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) correspondentes ó ligando $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$ (a) e ós complexos $\text{Ag}_2(\text{DAPDsEt})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Zn}(\text{DAPDsEt})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Cd}(\text{DAPDsEt})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (d) e $\text{Pb}(\text{DAPDsEt})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (e).

$\text{Ag}_2(\text{DAPDsEt})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: δ 8.74 (s ancho, 1H), 8.08-7.92 (m, 2H), 7.85 (d, $J=6.7$ Hz, 1H), 7.68-7.34 (m, 3H), 7.32-6.83 (m, 5H), 6.57 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 2.73 (s, 3H), 2.60 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.02 (s, 6H), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 3H) ppm.

Zn(DAPDsEt)·2H₂O: δ 8.43 (t, J=7.6 Hz, 1H), 8.21-8.07 (m, 3H), 8.00 (d, J=7.2 Hz, 1H), 7.89 (d, J=8.4 Hz, 1H), 7.67 (s ancho, 1H), 7.42-7.26 (m, 2H), 7.14-6.98 (m, 2H), 6.91 (d, J=7.0 Hz, 1H), 6.82 (t, J=7.3 Hz, 1H), 6.63 (t, J=7.5 Hz, 1H), 2.71 (s, 6H), 2.46 (m, 2H), 2.08 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.14 (t, J= 6.9 Hz, 3H) ppm.

Cd(DAPDsEt)·4H₂O: δ 8.46 (d, J= 5.8 Hz, 1H), 8.24 (t, J= 7.4 Hz, 1H), 8.13 (d, J= 8.2 Hz, 1H), 7.96 (t, J= 8.1 Hz, 2H), 7.89 (d, J= 6.9 Hz, 1H), 7.34 (t, J= 7.7 Hz, 1H), 7.27 (s ancho, 1H), 7.16 (d, J= 6.9 Hz, 1H), 7.00 (t, J= 7.1 Hz, 1H), 6.93-6.74 (m, 4H), 3.21 (q, J= 7.1 Hz, 2H), 2.78 (s, 3H), 2.71 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 1.15 (t, J= 6.6 Hz, 3H) ppm.

Pb(DAPDsEt)·4H₂O: δ 8.56 (d, J= 8.6 Hz, 1H), 8.42-8.21 (m, 2H), 8.11 (d, J= 7.6 Hz, 2H), 8.00 (d, J= 6.40 Hz, 1H), 7.49 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 7.42 (t, J= 7.9 Hz, 1H), 7.36 (sinal ancha, 1H), 7.16 (d, J= 7.3 Hz, 1H), 6.68-6.74 (m, 3H), 6.65 (t, J= 7.0 Hz, 1H), 2.81 (s, 6H), 2.57 (s, 3H), 2.54 (m, 2H), 2.08 (s, 3H), 1.12 (t, J= 6.7 Hz, 3H) ppm.

4.5.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H₂DAPDsEt

A falta de cristais que nos permitan comprobar cal é a estrutura dos complexos ML·nH₂O podemos aventurar a hipótese, tirada dos datos experimentais atopados, de que os complexos poderían presentar unha estrutura de bipirámide pentagonal máis ou menos distorsionada. O átomo metálico atoparíase no centro do plano ecuatorial do ligando, comportándose este como bidesprotonado e pentadentado, e nas posicións apicais colocaríanse sendas moléculas de disolvente, como por exemplo auga (Figura 4.55).

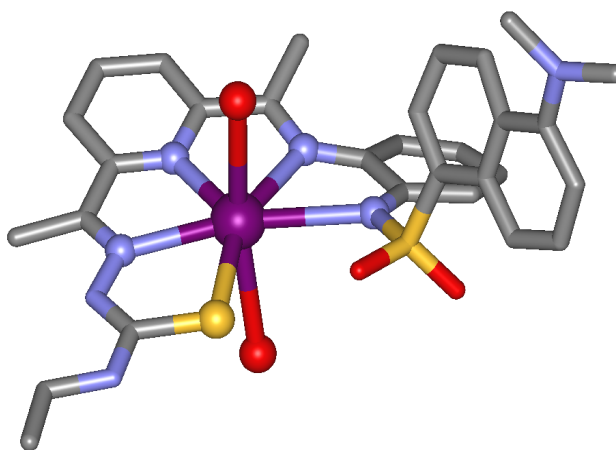


Figura 4.55: Posible estrutura para os complexos [M(DAPDsEt)·nH₂O].

4.6. Bibliografía

- ¹ a) I. C. Mendes, L. R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N. L. Speziali, D. X. West, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *559*, 355; b) W. Kaminsky, J. P. Jasinsky, R. Woudenberg, K. I. Goldberg, D. X. West, *J. Mol. Struct.*, **2002**, *608*, 135; c) M. Belicchi-Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, S. Pinelli, P. Tarasconi, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5150.
- ² F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
- ³ J. Casabó i Gispert, "Estructura atómica y enlace químico", Ed. Reverté, Barcelona, **1996**.
- ⁴ M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, M. Sassi, P. Tarasconi, M. Cornia, S. Capacchi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, *90*, 113.
- ⁵ a) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4182; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.
- ⁶ a) R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.* **2005**, 572; b) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, M. Maneiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 807.
- ⁷ a) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1863; b) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, R. Pedrido, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 465; c) M. Vázquez, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, C. Lodeiro, J. Mahía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 870; d) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, A. M. González, R. Pedrido, J. Sanmartín, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1068; e) M. R. Bermejo, M. Vázquez, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. Fondo, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1365; f) M. Vázquez, A. Taglietti, D. Gatteschi, L. Sorace, C. Sangregorio, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, M. R. Bermejo, *Chem. Commun.*, **2002**, 1840; g) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, R. Pedrido, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1128; h) R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3193.
- ⁸ a) S. Furberg, J. Solbakk, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 236; b) N. V. Raghavan, K. Seff, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 386.
- ⁹ E. Shefter, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 903.
- ¹⁰ L. S. Higashi, M. Lundeen, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8101.
- ¹¹ J. A. McCleverty, T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier; Amsterdam, The Netherlands, **2004**.
- ¹² a) S. Patay, *The chemistry of thiol group*, Ed. John Wiley and Sons; London, **1984**; Vol. 1-2; b) E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.

- ¹³ a) P. E. G. Ferrer, A. M. Williams, E. C. Castellano, O. E. Z. Piro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1979; b) S. Itoh, M. Nagagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4087.
- ¹⁴ T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.*, **2004**, *42*, 8087.
- ¹⁵ P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem Rev.*, **1987**, *76*, 121 e referencias citadas.
- ¹⁶ a) E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1435; b) E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3103.
- ¹⁷ a) J. Tallón, J. A. García-Vázquez, J. Romero, M. S. Louro, A. Sousa, Q. Chen, Y. Chang, J. Zubieta, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2309; b) J. A. Castro, J. Romero, J. A. García-Vázquez, A. Castiñeiras, A. Sousa, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2841.
- ¹⁸ a) R. M. Pedrido. Tese Doutoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**; b) M. J. Romero. Tese de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.
- ¹⁹ a) M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2211; b) M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 506; c) M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 4.
- ²⁰ a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.
- ²¹ E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2ª. Ed. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, **1998**.
- ²² Ze-Hua Liu, Shao-Yong Yang, Chun-Ying Duan, Xiao-Zeng You, *Chemistry Lett.*, **1999**, 1063.
- ²³ L. J. Ashfield, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4121.
- ²⁴ A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ²⁵ M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri, C. Pelizzi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *269*, 297.
- ²⁶ a) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, J. D. Ranford, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2125; b) J. García-Tojal, M. K. Urtiaga, R. Cortés, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2233; c) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, A. Mendia, B. Donnadieu, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 518; d) L. M. Fostiak, I. García, J. K. Swearingen, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 83.
- ²⁷ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ª ed., Oxford University Press, México, **1997**, 308.
- ²⁸ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- ²⁹ P. Gómez-Sáiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2639.

- ³⁰ P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, V. Díez-Gómez, R. Gil-García, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 259.
- ³¹ D. S. Bose, P. R. Goud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 747.
- ³² a) H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, *5*, 704; b) F. J. Kurzer, K. Dourahi-Zadeh, *Chem. Rev.*, **1967**, *67*, 107; c) Y. M. Zhang, L. Xian, T. B. Wei, K. B. Yu, *J. Chem. Res. (S)*, **2003**, 798; d) E. V. Kudrik, A. Theodoris, R. Van Eldik, S. V. Makarov, *Dalton Trans.*, **2005**, 1117.
- ³³ a) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1345; b) P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2639.
- ³⁴ M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *83*, 169.
- ³⁵ A. I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 780.
- ³⁶ E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, **1996**.
- ³⁷ P. Gómez-Saiz, R. Gil-García, M. A. Maestro, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3409.
- ³⁸ S. K. Chawla, M. Arora, K. Näntinen, K. Rissanen, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 627.
- ³⁹ N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2^a Ed., **1997**, 1176.
- ⁴⁰ a) I. Tsyba, B. Bunkit Mui, R. Bau, R. Noguchi, K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8028; b) A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3653.
- ⁴¹ L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1853.
- ⁴² R. D. Hancock, M. S. Shaikfee, S. M. Dobson, J. C. A. Boeyens, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *154*, 229.
- ⁴³ a) C. D. Chandler, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4891; b) D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 345; c) M. Di Vaira, F. Mani, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3209; d) J. J. Durkin, M. D. Francis, P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4057; e) J. T. Hamill, C. Hardrake, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, S. A. Thompson, B. Ellis, *Chem. Commun.*, **2000**, 1929; f) M. R. St J. Foreman, M. J. Plater, J. M. S. Skakle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1897.
- ⁴⁴ A. K. Hall, J. M. Harrowfield, A. Morsali, A. A. Soudi, A. Yanovsky, *Cryst. Eng. Commun.*, **2000**, *2*, 82.
- ⁴⁵ J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3742.
- ⁴⁶ R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, **2006**, 5304.

- ⁴⁷ a) O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) Y. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, *Modern Magnetochemistry*, Nauka, St. Petesburg, **1994**, 272.
- ⁴⁸ a) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 281; b) J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2878; c) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3485-3489; d) V. Amendola, L. Fabrizzi, P. Pallavicini, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 435.
- ⁴⁹ R. Kramer, I. O. Fritsky, H. Pritzkow, L. A. Kovbasyuk, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2002**, 1307.
- ⁵⁰ a) E. C. Constable, M. Neuburger, L. A. Whall, M. Zehnder, *New. J. Chem.*, **1998**, 22, 219; b) W.-W. Sun, A.-L. Cheng, Q.-X. Jia, E.-Q. Gao, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5471.
- ⁵¹ a) S. D. Reid, C. Wilson, C. I. de Matteis, J. B. Love, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5286; b) Y. Lan, D. K. Kennepohl, B. Moubarak, K. S. Murray, J. D. Cashion, G. B. Jameson, S. Brooker, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3772; c) A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2783 e referencias citadas.
- ⁵² a) A. I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 780; b) X.-Q. Che, Y.-X. Gao, J.-W. Wang, *Acta Cryst.*, **2006**, C62, m440.
- ⁵³ R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. I. Fernández, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 1036.
- ⁵⁴ K. Onodera, N. C. Kasuga, T. Takashima, A. Hara, A. Amano, H. Murakami, K. Nomiya, *Dalton Trans.*, **2007**, 3646.
- ⁵⁵ A. Castiñeiras, R. Pedrido, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5534.
- ⁵⁶ R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 500.
- ⁵⁷ M. Ravindranathan, N. Kalyanam, S. Sivaram, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 4812.
- ⁵⁸ R. Luo, X. Mao, Z. Pan, Q. Luo, *Spectrochimica Acta Part A*, **2000**, 56, 1675 e referencias citadas.
- ⁵⁹ S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.*, **2003**, 42, 5400.
- ⁶⁰ A. I. Matesanz, C. Pastor, P. Souza, *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**, 10, 97.
- ⁶¹ M. Dobosz, A. Pachuta-Stec, *Acta Pol. Pharm.*, **1996**, 53, 123.
- ⁶² L. Korzycka, M. Glowka, J. Janicka, *J. Pol. Chem.*, **1998**, 72, 73.
- ⁶³ R. Noto, P. Lo Meo, M. Gruttadauria, G. J. Weber, *J. Heter. Chem.*, **1999**, 36, 667 e referencias citadas.
- ⁶⁴ M. Gruttadauria, F. Buccheri, P. L. Meo, R. Noto, G. J. Weber, *J. Heter. Chem.*, **1993**, 30, 765.
- ⁶⁵ J. S. Casas, M. V. Castaño, M. S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sánchez, L. M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, **2004**, 2019 e referencias citadas.
- ⁶⁶ a) L. Somogyi, Liebig's *Ann. Chem.* **1991**, 1267; b) R. Milcent, T.-H. Nguyen, *J. Heterocycl. Chem.*, **1986**, 23, 881; c) J. S. Casas, M. V. Castaño, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. Garcia-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L. M. Sanjuán, J. Sordo, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1550.
- ⁶⁷ G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, 374, 792.
- ⁶⁸ J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 209, 197.

- ⁶⁹ E. Labisbal, A. Sousa, A. Castiñeiras, J. A. García-Vázquez, J. Romero, D. X. West, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1255.
- ⁷⁰ a) A. Castiñeiras, R. Domínguez, L. Bresolin, A. J. Bortoluzzi, R. A. Burrow, M. Hörner, *Z. Naturforsch.*, **1998**, *53b*, 81; b) A. Castiñeiras, R. Domínguez, L. Bresolin, J. Bordinhao, A. J. Bortoluzzi, M. Hörner, *Z. Naturforsch.*, **2001**, *56b*, 517.
- ⁷¹ N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc. (London)*, **1940**, *A176*, 153.
- ⁷² R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.

Capítulo 5

Complexos metálicos derivados
de ligandos dansilados

CAPÍTULO 5

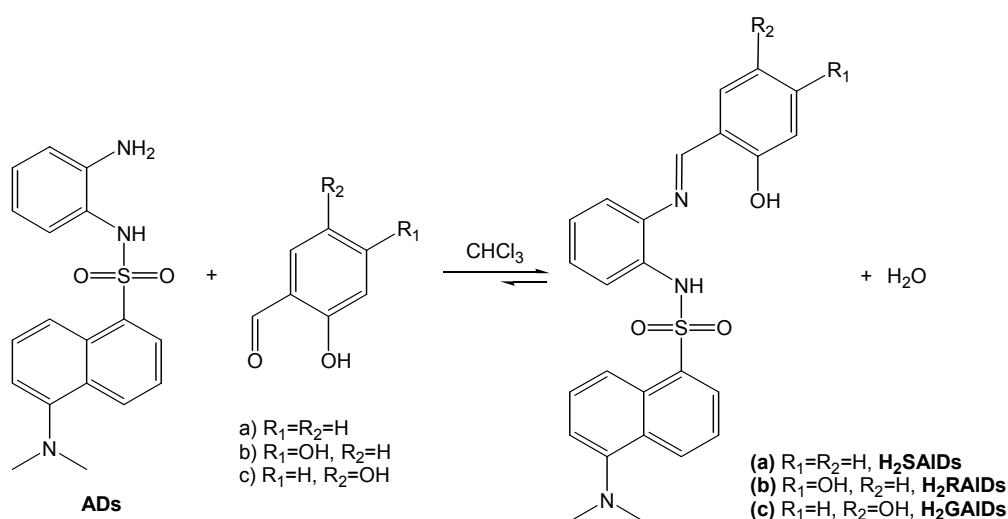
Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados

5.1. Síntese e caracterización dos ligandos dansilados

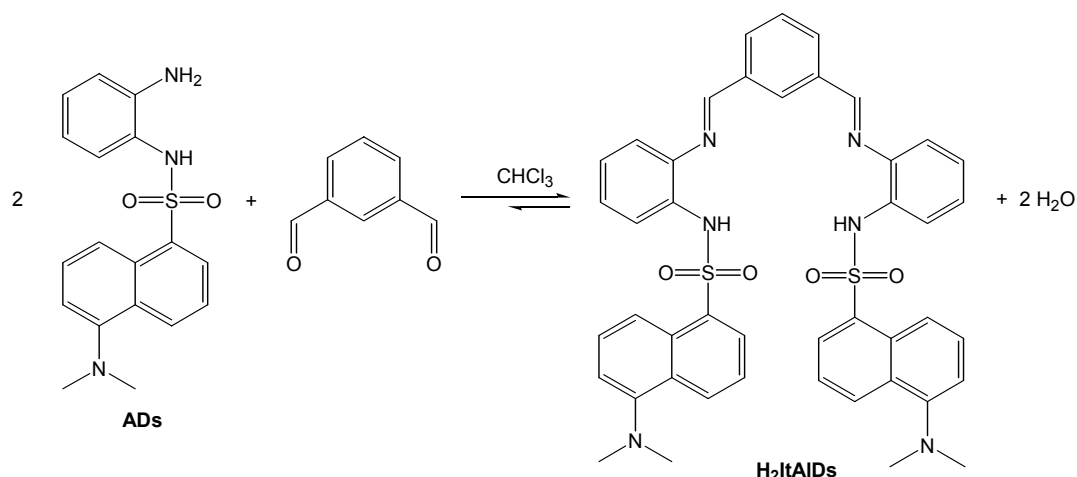
5.1.1. Síntese dos ligandos derivados de dansilo

Os ligandos bases de Schiff derivados de dansilo obtivéronse por reacción de 2-dansilaminoanilina (ADs) co precursor carbonílico correspondente: para a obtención dos ligandos asimétricos partiuse de salicilaldehído (SAI), resorcinaldehído (RAI) e gentilsaldehído (GAI), mentres que para os ligandos simétricos utilizáronse como precursores carbonílicos tereftalaldehído (TAI) e isoftalaldehído (ItAI). Como resultado da condensación, libérase unha molécula de auga por cada novo enlace imino (-C=N-) formado.

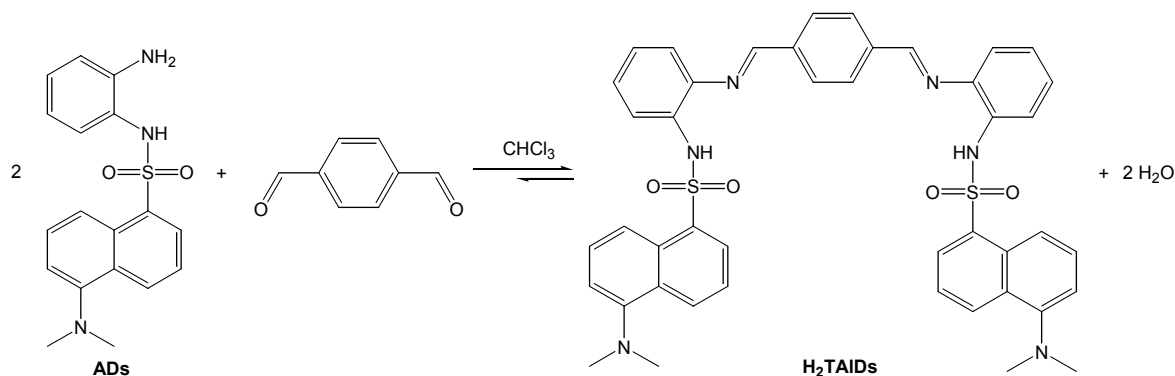
No Esquema 5.1 móstrase a síntese dos tres ligandos dansilados asimétricos derivados de hidroxí- e dihidroxibenzaldehídos. A síntese dos ligandos simétricos de dúas ramas, H₂ItAIDs e H₂TAIDs, amósase nos Esquemas 5.2 e 5.3, respectivamente. En tódolos casos utilizouse cloroformo como disolvente.



Esquema 5.1: Síntese dos ligandos asimétricos H₂SAIDs (a), H₂RAIDs (b) e H₂GAIDs (c).



Esquema 5.2: Síntese do ligando simétrico H₂ItAIDs.



Esquema 5.3: Síntese do ligando simétrico H₂TAIDs.

O método de síntese é o habitual para a obtención de ligandos base de Schiff e aparece reflexado na bibliografía.¹ A continuación descríbese, a modo de exemplo, o procedemento seguido para un dos ligandos dansilados.

Síntese de H₂GAIDs

A amina dansilada ADs (1.11 g, 3.2 mmol) e o gentisalaldeído (0.45 g, 3.2 mmol) disolvéronse en cloroformo (120 mL) e a disolución someteuse a refluxo durante 7 h. Durante o tempo de síntese o disolvente renovouse periodicamente coa axuda dun colector Dean-Stark, seguindo a evolución da reacción por cromatografía de capa fina. Finalmente, o disolvente eliminouse ata pequeno volume (aproximadamente 20 mL) e filtráronse as impurezas en suspensión, concentrándose a disolución resultante ata

sequidade. O aceite obtido solidificouse baixo baleiro, permitindo así o illamento do ligando H₂GAIDs como un sólido laranxa (1.18 g, R= 79%).

As condicións nas que foron realizadas as sínteses tanto dos ligandos asimétricos como dos simétricos, así como os rendementos dos procesos, amósanse na Táboa 5.1:

Ligando	Aldehído (g)	Amina dansilada (g)	t (h)	R (%)
H ₂ SAIDs	0.42 (0.36 mL)	1.15	6	71
H ₂ RAIDs	0.45	1.11	7	70
H ₂ GAIDs	0.45	1.11	7	79
H ₂ ItAIDs	0.26	1.31	7	84
H ₂ TAIDs	0.26	1.31	7	80

Táboa 5.1: Condicións experimentais empregadas na síntese dos ligandos dansilados.

5.1.2. Caracterización dos ligandos

Os cinco ligandos dansilados foron caracterizados utilizando técnicas tanto en estado sólido como en disolución. Seguidamente indicaranse as propiedades físicas máis significativas e os resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

5.1.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Na Táboa 5.2 figuran os datos analíticos obtidos para os diferentes ligandos derivados de dansilo. Algunhas das propiedades físicas destes ligandos bases de Schiff recóllense na Táboa 5.3.

Ligando	% C	% H	% N	% S
H ₂ SAIDs	66.3 (67.3)	5.2 (5.2)	9.3 (9.4)	6.9 (7.2)
H ₂ RAIDs	64.6 (65.0)	5.3 (5.0)	8.9 (9.1)	6.7 (6.9)
H ₂ GAIDs	64.5 (65.0)	5.1 (5.0)	8.7 (9.1)	6.6 (6.9)
H ₂ ItAIDs	66.3 (67.6)	5.2 (5.2)	10.3 (10.8)	7.8 (8.2)
H ₂ TAIDs	66.9 (67.7)	5.0 (5.1)	10.7 (10.8)	7.9 (8.2)

Táboa 5.2: Datos analíticos dos ligandos bases de Schiff derivados de dansilo.

O elevado grao de pureza dos ligandos reflíctese na concordancia entre as porcentaxes teóricas e experimentais de carbono, hidróxeno, nitróxeno e xofre. Os

resultados obtidos confirmáranse posteriormente coas restantes técnicas de caracterización.

Os cinco ligandos son sólidos poorentos, estables a temperatura ambiente fronte á luz e o aire. Posúen en xeral unha cor amarela intensa, con excepción do ligando H₂GAIDs, que é de cor laranxa. Os puntos de fusión que presentan estes ligandos atópanse dentro dos valores habituais para compostos orgánicos, presentando o ligando H₂TAIDs un punto de fusión maior que os restantes ligandos.

Ligando	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor	P _f (°C)
H ₂ SAIDs	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	445.52	amarela	136-138
H ₂ RAIDs	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	461.49	amarela	96-99
H ₂ GAIDs	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	461.49	laranxa	90-93
H ₂ ItAIDs	C ₄₄ H ₄₀ N ₆ O ₄ S ₂	780.94	amarela	140-142
H ₂ TAIDs	C ₄₄ H ₄₀ N ₆ O ₄ S ₂	780.94	amarela	240-242

Táboa 5.3: Algunhas propiedades físicas dos ligandos dansilados.

Os ligandos asimétricos son moi solubles a temperatura ambiente nos disolventes máis habituais como acetonitrilo, acetona, cloroformo, diclorometano, alcois, dimetilsulfóxido, hexano, etc. En cambio, os ligandos simétricos derivados de dialdehídos aromáticos son só parcialmente solubles na maioría destes disolventes polo que nalgúns casos foi necesario quentar para conseguir unha solubilidade completa. O ligando coas ramas en posición *orto*, H₂ItAIDs, resultou ser máis soluble en diclorometano, cloroformo e dimetilsulfóxido que o ligando H₂TAIDs, coas ramas en posición *para*.

5.1.2.2. Difracción de raios X de monocristal

Intentouse a recristalización dos ligandos en distintos disolventes, obténdose cristais axeitados soamente no caso do ligando asimétrico H₂SAIDs e do simétrico H₂ItAIDs.

5.1.2.2.1. Ligando H₂SAIDs

A recristalización do ligando H₂SAIDs en cloroformo permitiunos obter monocristais adecuados para estudar a súa estrutura mediante difracción de raios X (Figura 5.1). Na Táboa 5.4 inclúense os principais datos cristalográficos, mentres que na Táboa 5.5 se recollen as principais distancias e ángulos de enlace.

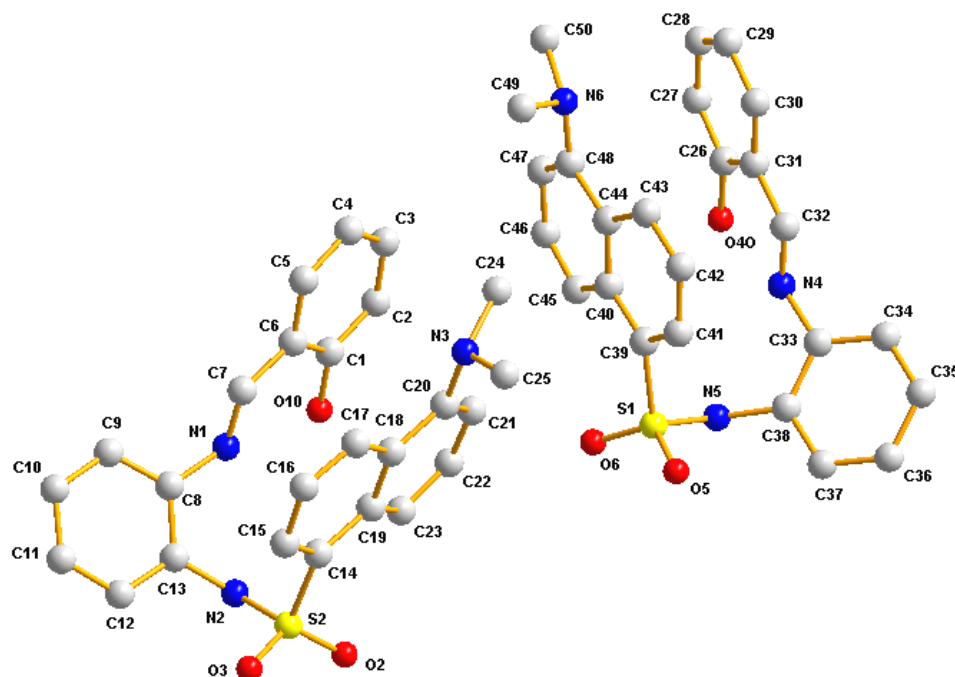


Figura 5.1: Estrutura cristalina do ligando H₂SAIDs.

H ₂ SAIDs			
<i>Fórmula molecular</i>	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	Grupo espacial	P-1
<i>Peso molecular</i>	445.52	Z	2
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico	μ/mm⁻¹	0.777
<i>a/Å</i>	11.5395(18)	Reflexiões medidas	9260
<i>b/Å</i>	14.248(3)	Reflexiões independentes (<i>R</i>_{int})	8892 (0.068)
<i>c/Å</i>	14.5284(17)	Datos/Restrições/Parâmetros	8892/0/577
<i>α/°</i>	75.654(13)	Índices <i>R</i>_w finais [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0531
<i>β/°</i>	78.072(8)		wR ₂ = 0.1391
<i>γ/°</i>	77.710(19)	Índices <i>R</i>_w (tódolos datos)	R ₁ = 0.1100
<i>Volume /Å³</i>	2231.1(6)		wR ₂ = 0.1708
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	Resíduos/e.Å⁻³	0.325, -0.686

Táboa 5.4: Principais datos cristalográficos do ligando H₂SAIDs.

A cela elemental está constituída por unha mestura racémica de enantiómeros do ligando H₂SAIDs con disposición tipo *E* con respecto ós enlaces imino. En ámbolos dous enantiómeros o anel fenólico e o grupo dansilo dispóñense case paralelamente (ángulos interplanares C1-C6/C14-C19= 11.1° e C26-C31/C39-C41= 5.8° respectivamente), quedando o grupo OH orientado cara ó átomo de nitróxeno imínico

(Figura 5.1). Esta disposición do grupo OH fenólico débese ó establecemento dun enlace de hidróxeno intramolecular entre ámbolos dous átomos [O10-H10...N1 1.92 Å; O40-H40...N4 1.90 Å], o que xera un anel de seis membros en cada molécula de ligando (H10-O10-C1-C6-C7-N1 e H40-O40-C26-C31-C32-N4) con máxima desviación do plano 0.014 e 0.018 Å, respectivamente. Ademais en cada enantiómero establécense dous enlaces de hidróxeno intermoleculares cunha molécula de ligando próxima de igual quiralidade (R con R, S con S) nos que participan o átomo de osíxeno fenólico e o grupo NH sulfonamídico [N2-H2...O40 2.17 Å, 1-x, 2-y, 1-z; N5-H5...O10 2.15 Å, 1-x, 2-y, 1-z], tal como se observa na Figura 5.2.

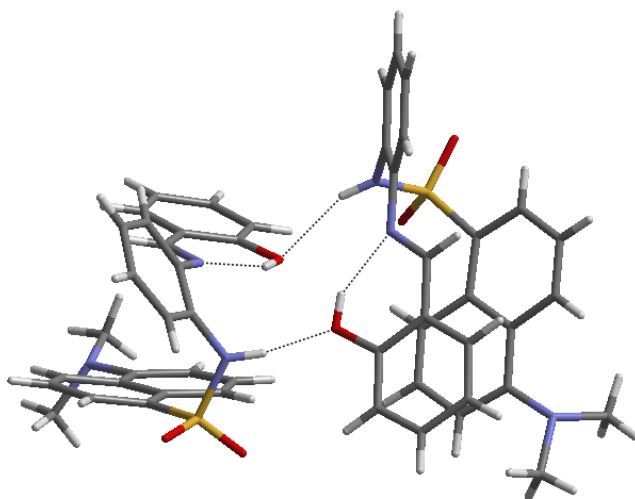


Figura 5.2: Interaccións de enlace de hidróxeno intra- e intermoleculares entre enantiómeros R/R do ligando H₂SALDs.

As distancias de enlace N1-C7 e N4-C32, en torno a 1.28 Å, posúen valores habituais en enlaces imínicos conjugados (1.279 Å).² Os valores das distancias do grupo fenol O10-C1 (1.362(3) Å) e O40-C26 (1.366(3) Å), así como os valores dos enlaces do grupo dansilsulfonamida C13-N2/N5-C38, S2-O2/O5-S1 e N3-C20/C48-N6 (no intervalo 1.42-1.43 Å) son da orde dos valores esperados.²

O carácter sp² dos átomos de nitróxeno imínicos confírmase cos valores próximos a 120° que posúen os ángulos C7-N1-C8 e C32-N4-C33. Os ángulos C13-N2-S2/C38-N5-S1 e O2-S2-O3/O5-S1-O6 posúen valores arredor dos 120°, superiores ó esperado para átomos con hibridación sp³, posiblemente debido á resonancia do par electrónico dos átomos N2/N5 co correspondente anel aromático, producíndose así a apertura dos ángulos. Os demais ángulos de enlace no ligando presentan valores próximos ós teóricos.³

H ₂ SAIDs			
O10-C1	1.362(3)	O40-C26	1.366(3)
N1-C7	1.287(3)	N4-C32	1.281(4)
C13-N2	1.426(3)	N5-C38	1.438(4)
S2-O2	1.434(2)	O5-S1	1.430(2)
S2-C14	1.775(3)	C39-S1	1.781(3)
N3-C20	1.418(4)	C48-N6	1.420(4)
O10-C1-C6	120.8(2)	O40-C26-C31	120.7(3)
C7-N1-C8	116.8(2)	C32-N4-C33	118.8(3)
C13-N2-S2	119.14(18)	C38-N5-S1	119.43(18)
O3-S2-O2	119.24(14)	O6-S1-O5	118.97(15)
N2-S2-C14	106.14(12)	N5-S1-C39	105.66(12)
C20-N3-C25	115.6(3)	C48-N6-C49	114.5(3)

Táboa 5.5: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) do ligando H₂SAIDs.

Por outra banda, os ángulos interplanares entre os aneis aromáticos C8-C13/C1-C6 (44.7°) e C26-C31/C33-C38 (51.8°) son indicativos de que, en cada enantiómero, o grupo NH sulfonamídico non se atopa no mesmo plano no que están contidos o átomo de nitróxeno imínico e o osíxeno fenólico, probablemente por causa das interaccións de enlace de hidróxeno nas que participa este grupo NH.

Adicionalmente, obsérvanse interaccións π -stacking intermoleculares febles de tipo “fío con cara” (Figura 5.3) entre un enlace C-H aromático do grupo dansilo do enantiómero (S) e a nube π do grupo dansilo do enantiómero (R), [C21-H21... π 3.414 Å], adoptando os dous enantiómeros unha disposición case perpendicular entre sí, tal como indica o ángulo de 76.4° entre os sistemas aromáticos C14-C19/C39-C41.

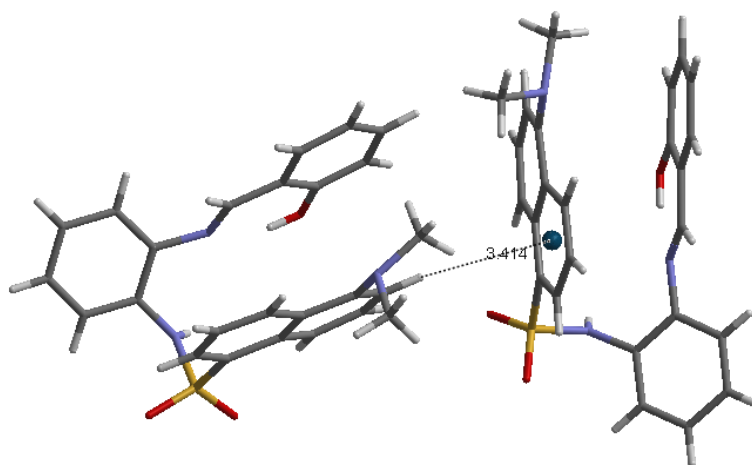


Figura 5.3: Interaccións febles tipo π -stacking no ligando H₂SAIDs.

Podemos concluir que tanto as interaccións de enlace de hidróxeno intra- e intermoleculares como as interaccións π -stacking son as responsables da disposición que presentan os dous enantiómeros na cela elemental e, ó mesmo tempo, da ordenación das moléculas de ligando no empaquetamento cristalino.

A coordinación do ligando H₂SAIDs a un ión metálico a través do sistema dador [N₂O] estará máis favorecida se o anel fenildiamino adopta unha disposición coplanar con respecto ó anel fenólico, de modo que o nitróxeno sulfonamídico se coloque aproximadamente no mesmo plano de coordinación que o átomo de nitróxeno imínico e o osíxeno fenólico. Ademais o grupo dansilo deberá alonxarse o máximo posible do sistema dador do ligando para evitar así posibles repulsións estéricas.

5.1.2.2.2. Ligando H₂ItAIDs

A recristalización do ligando H₂ItAIDs en acetonitrilo permitiunos obter cristais axeitados para determinar a súa estrutura mediante difracción de raios X de monocristal. Na Figura 5.4 amósase a estrutura cristalina do ligando, mentres que os datos cristalográficos máis significativos recóllense na Táboa 5.6. Na Táboa 5.7 inclúense as principais distancias e ángulos de enlace.

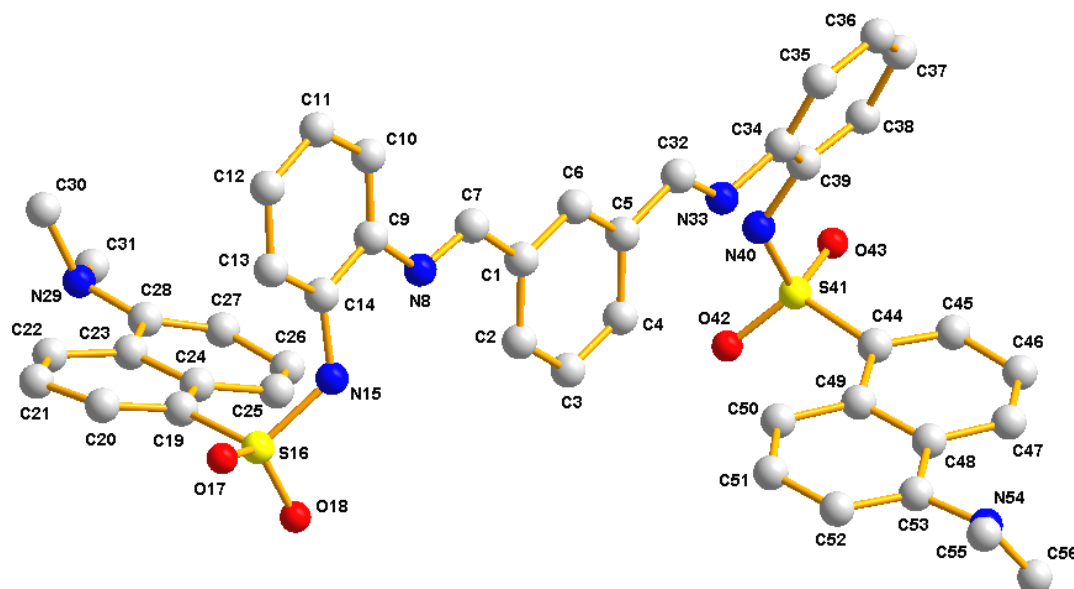


Figura 5.4: Estrutura cristalina do ligando H₂ItAIDs.

H ₂ ItAlDs			
Fórmula molecular	C ₄₄ H ₄₀ N ₆ O ₄ S ₂	Grupo espacial	Pbcn
Peso molecular	780.94	Z	8
Sistema cristalino	Ortorrómbico	μ/mm⁻¹	0.176
a/Å	26.199(5)	Reflexións medidas	28551
b/Å	17.788(5)	Reflexións independentes (R_{int})	3396 (0.1043)
c/Å	17.964(5)	Datos/Restricións/Parámetros	3396/450/510
α/°	90.000(5)	Índices R_w finais [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.1190
β/°	90.000(5)		wR ₂ = 0.3259
γ/°	90.000(5)	Índices R_w (tódolos datos)	R ₁ = 0.1471
Volume /Å³	8372(4)		wR ₂ = 0.3514
Temperatura/K	293(2)	Residuos/e.Å⁻³	1.197, -0.586

Táboa 5.6: Principais datos cristalográficos do ligando H₂ItAlDs.

O ligando simétrico H₂ItAlDs atópase no estado sólido en forma de moléculas discretas con configuración tipo *E* en torno a ámbolos dous enlaces imínicos. Os grupos dansilo das dúas ramas adoptan unha disposición *anti* entre eles, minimizando así as repulsións estéricas. Os aneis aromáticos do espaciador e dos grupos fenildiamino non posúen o mesmo ángulo interplanar: os aneis C9-C14 e C1-C6 son case coplanares formando un ángulo de 2.3° entre sí, mentres que o ángulo entre os aneis C34-C39 e C1-C6 é de 31.2°.

H ₂ ItAlDs			
C7-N8	1.268(11)	C32-N33	1.285(12)
N8-C9	1.416(12)	N33-C34	1.418(13)
C14-N15	1.413(12)	C39-N40	1.419(14)
N15-S16	1.638(8)	N40-S41	1.650(10)
S16-O17	1.428(7)	S41-O42	1.434(9)
C7-N8-C9	122.3(8)	C32-N33-C34	122.2(9)
C14-N15-S16	125.3(7)	C39-N40-S41	126.2(8)
O18-S16-O17	118.7(4)	O42-S41-O43	119.0(6)
C28-N29-C30	116.3(10)	C53-N54-C55	118.8(13)
N15-S16-C19	108.2(4)	N40-S41-C44	105.3(5)

Táboa 5.7: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) do ligando H₂ItAlDs.

As distancias de enlace C7-N8 (1.268(11) Å) e C32-N33 (1.285(12) Å) son consistentes coa existencia de enlaces imínicos conxugados.² Os enlaces C14-N15 e

C39-N40 posúen distancias da orde de 1.4 Å, lixeiramente menor que a esperada para un enlace sinxelo por efectos da resonancia co sistema aromático. No grupo sulfonamida os enlaces N15-S16/N40-S41 e S16-O17, S16-O18/S41-O42, S41-O43 posúen valores habituais nestes sistemas.²

O carácter sp^2 do átomo de nitróxeno imínico confírmase cos valores que presentan nas dúas ramas os ángulos C7-N8-C9 e C32-N33-C34, próximos a 120°. O ángulo que forman os nitróxenos sulfonamídicos cos átomos veciños, preto dos 125°, son indicativos dun entorno case planar, debido á resonancia do par electrónico do nitróxeno co anel aromático. En canto os ángulos máis característicos do grupo dansilo, debemos sinalar que os valores O-S-O e C-N-C no grupo dimetilamino son maiores do esperado para átomos con hibridación sp^3 . As restantes distancias e ángulos de enlace no ligando posúen valores dentro do habitual.²

Neste ligando non existen interaccións de enlace de hidróxeno intramoleculares significativas. Sen embargo, en cada molécula de ligando un dos grupos NH sulfonamídico establece un enlace de hidróxeno intermolecular cun átomo de osíxeno sulfonamídico doutra molécula veciña [N15-H15...O18 2.20 Å; -x, y, 3/2-z], o que determina a ensamblaxe de dúas moléculas de ligando (Figura 5.5). Este enlace de hidróxeno podería ser o causante de que o anel C9-C14 se coloque aproximadamente no mesmo plano que o anel fenilo do espaciador.

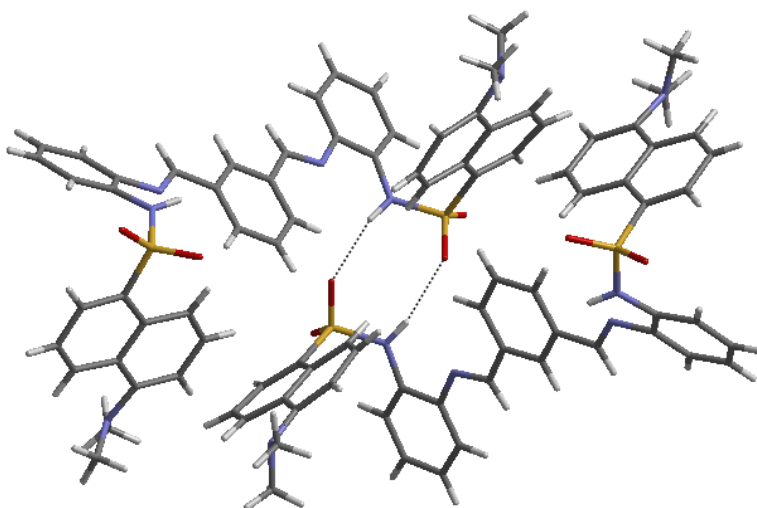


Figura 5.5: Interaccións de enlace de hidróxeno intermoleculares no ligando H₂ItAID.

A asociación de moléculas de ligando por enlaces de hidróxeno, xunto coa disposición espacial que adoptan para minimizar repulsións estéricas, determinan que

no empaquetamento cristalino (Figura 5.6) estas se dispoñan de xeito que os aneis do grupo dansilo das diferentes moléculas queden superpostos, pero sen que se establezan interaccións π -stacking. A ensamblaxe das moléculas de ligando na rede tridimensional xera ocos ovais con dimensións aproximadas de $15 \times 6 \text{ \AA}^2$. Cada óvalo está definido por catro moléculas de ligando: o espaciador de cada ligando superponse co espaciador doutra molécula veciña no extremo dun óvalo, mentres que un dos seus grupos sulfonilo se superpón, na metade dun arco, co grupo sulfonilo dunha segunda molécula veciña. Ademais, entre o extremo dun oco oval e o extremo do seguinte, xérase outro oco de menor tamaño no que se establecen os enlaces de hidróxeno intermoleculares.

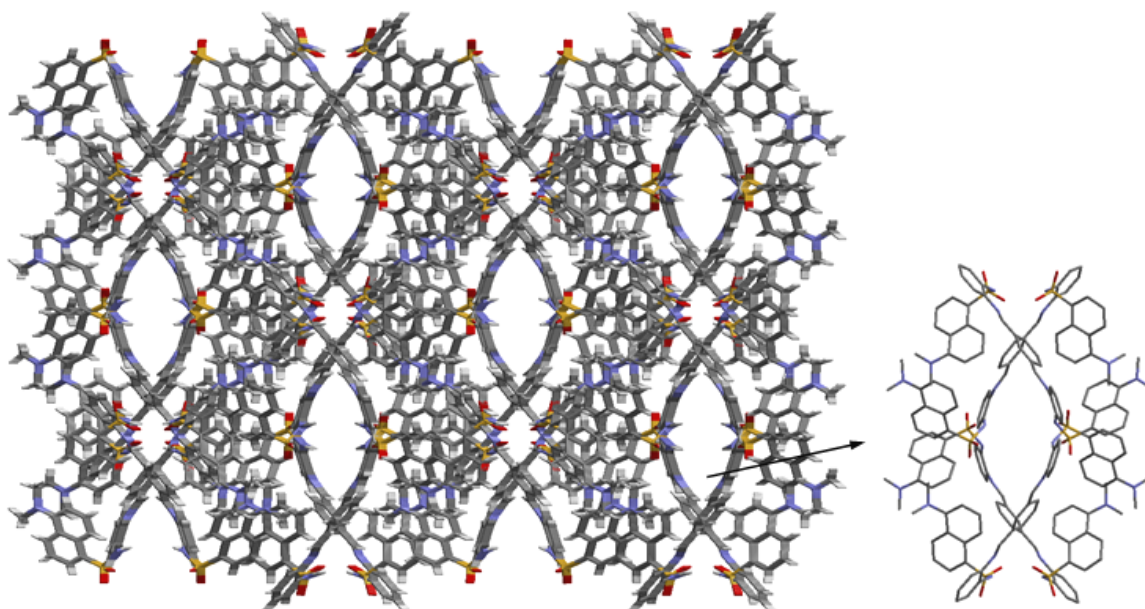


Figura 5.6: Ensamblaxe molecular tridimensional do ligando H₂ItAlDs.

A estrutura que presenta o ligando H₂ItAlDs parece axeitada para a formación de especies dímeras, posto que presenta dous dominios enlazantes bidentados separados por un espaciador aromático que non contén átomos doadores. Para que o ligando se coordine na súa forma bidesprotonada, os grupos dansilo deberán orientarse axeitadamente para evitar posibles repulsións estéricas. Ademais, os aneis fenildiamino deberán experimentar un xiro en torno ós enlaces imínicos para favorecer a coordinación do ligando ós centros metálicos.

♦ *Posibles comportamentos coordinativos dos ligandos derivados de dansilo*

As estruturas cristalinas obtidas permítennos propoñer algúns dos posibles comportamentos coordinativos para os ligandos asimétricos H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs, así como para os ligandos simétricos H₂ItAIDs e H₂TAIDs. Algunhas das situacións coordinativas serían as que se indican no Esquema 5.4.

Os ligandos asimétricos [N₂O] e [N₂O₂] dadores poderían dar lugar a compostos con índices de coordinación 4-6, sendo posibles as seguintes situacións:

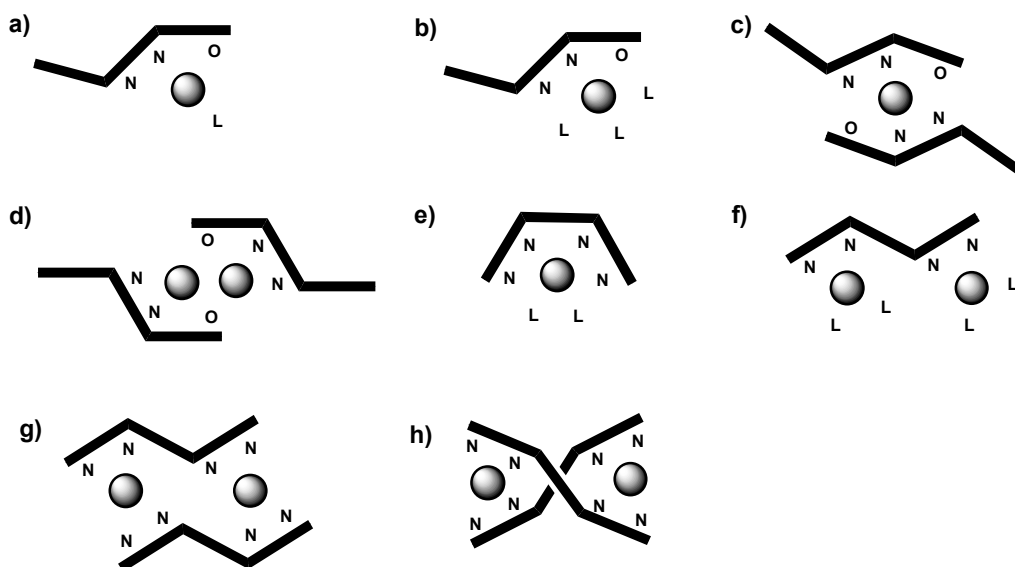
1) Un ión metálico podería estar coordinado por unha soa molécula de ligando asimétrico bidesprotonado, ocupando as restantes posicións da súa esfera de coordinación moléculas de disolvente ou contraíóns (a-b).

2) Dúas moléculas de ligando asimétrico mono- ou bidesprotonadas pódense coordinar a un mesmo ión metálico (c) ou ben coordinarse a dous ións metálicos establecendo pontes a través dun dos seus átomos dadores (d). En ámbolos dous casos os ligandos deberían orientarse do xeito máis favorable para minimizar repulsións estéricas entre grupos voluminosos.

Para os ligandos simétricos [N₄] dadores, H₂ItAIDs e H₂TAIDs, os ións metálicos probablemente acadarían un índice de coordinación 4 debido ó impedimento estérico que poderían exercer as dúas ramas voluminosas do ligando á hora de completarse a esfera de coordinación dos ións metálicos con ligandos adicionais. Estes dous ligandos posiblemente se comportarán como dinucleantes debido á separación que existe entre os dous dominios enlazantes. As posibles situacións coordinativas para estes ligandos serían as seguintes:

1) Unha molécula de ligando bidesprotonado podería coordinarse a un centro metálico, completando o seu entorno de coordinación con moléculas de disolvente (e). Outra posibilidade sería a formación de complexos dinucleares nos que o ligando tetradentado [N₄] coordina a dous centros metálicos na súa forma bidesprotonada, completando a esfera de coordinación moléculas de disolvente, no caso de ións metálicos con estado de oxidación +1, ou contraíóns presentes no medio (f).

2) Dúas moléculas de ligando mono- ou bidesprotonado se coordinan a dous centros metálicos favorecendo a formación de complexos dímeros tipo *caixa* (g) ou *bishelicoidais* (h).



Esquema 5.4: Posibles modos de coordinación dos ligandos H₂SAIDs (a-d), H₂RAIDs (a-d), H₂GAIDs (a-d), H₂ItAIDs (e-h) e H₂TAIDs (e-h).

5.1.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos cinco ligandos dansilados rexistráronse empregando pastillas de KBr. Na Táboa 5.8 inclúense as bandas de vibración máis significativas recollidas dos seus espectros IV. A modo de exemplo, na Figura 5.7 amósase o espectro infravermello do ligando H₂GAIDs. A asignación das bandas realizouse dacordo coa bibliografía⁴ e coa nosa experiencia.^{1, 5, 6}

Ligando	OH/ N–H	C=N + C–N	(SO ₂) _{As}	(SO ₂) _s
H ₂ SAIDs	3221 m	1616 m, 1567 m	1338 m	1164 f
H ₂ RAIDs	3409 m/3284 m	1629 f, 1590 m	1327 m	1163 m
H ₂ GAIDs	3431 m/3283 m	1616 m, 1578 m	1331 m	1161 f
H ₂ ItAIDs	-/ 3270 m	1626 m, 1587 m	1335 m	1165 f
H ₂ TAIDs	-/ 3250 m	1619 m, 1587 m	1334 m	1165 f

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 5.8: Bandas de vibración (ν , cm⁻¹) máis significativas nos ligandos dansilados.

A ausencia nos espectros de infravermello da banda en torno a 1700 cm^{-1} característica do grupo carbonilo dos precursores de partida e a aparición de bandas asignables ós enlaces imino $\nu(\text{C}=\text{N} + \text{C}-\text{N})$ no intervalo $1630\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, confirmaron a formación dos ligandos bases de Schiff dansilados.

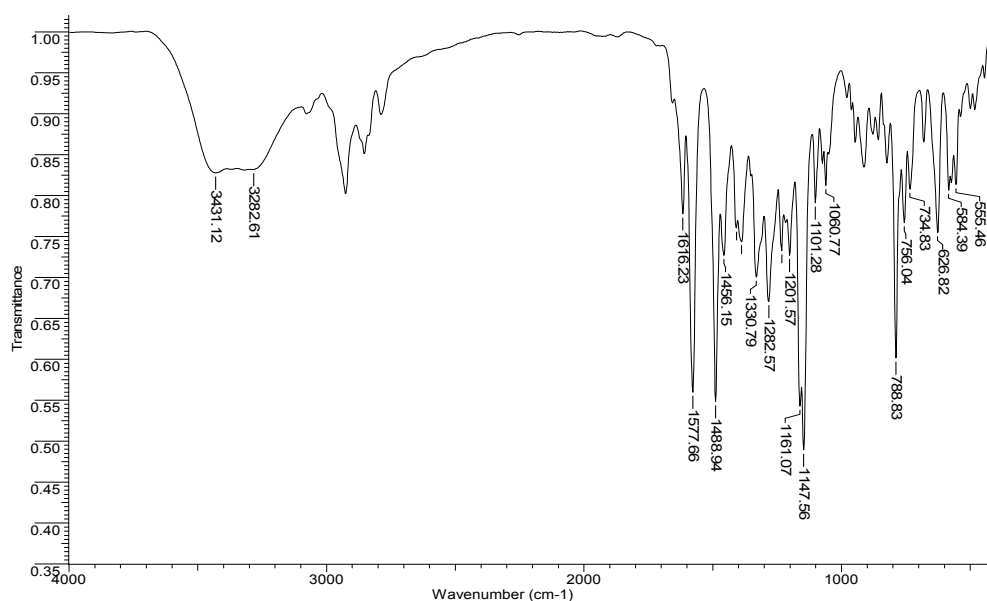


Figura 5.7: Espectro IV do ligando H_2GAlDs .

As bandas correspondentes ó grupo amino $\nu(\text{NH})$ así como as características dos grupos hidroxilo $\nu(\text{OH})$, aparecen no intervalo comprendido entre 3400 e 3200 cm^{-1} . Cómpre subliñar que a maioría destas bandas son anchas debido probablemente a que os grupos OH e NH participan en enlaces de hidróxeno tanto intra- como intermoleculares. O establecemento destes enlaces de hidróxeno foi confirmada nos ligandos H_2SAIDs e H_2ItAlDs mediante difracción de raios X de monocristal.

Por outro lado, o modo de vibración asimétrico do grupo sulfonilo $\nu(\text{SO}_2)_{\text{AS}}$ aparece en tódolos casos en torno a 1330 cm^{-1} , mentres que o modo de vibración simétrico $\nu(\text{SO}_2)_{\text{S}}$ da lugar a bandas de intensidade forte en torno a 1160 cm^{-1} .

Tendo en conta que o noso obxectivo será a obtención de complexos neutros, a espectroscopia infravermella podería resultar de utilidade para confirmar o grao de desprotonación dos ligandos nos mesmos. Ademais a coordinación dos ligandos ós diferentes ións metálicos confirmarase en función do desprazamento que experimenten algunhas das bandas características dos ligandos libres nos espectros dos complexos.

5.1.2.4. Espectrometría de masas

Os ligandos dansilados foron caracterizados mediante espectrometría de masas utilizando a técnica ESI+ para os ligandos asimétricos H₂SAIDs, H₂RAIDs e ESI- para o ligando H₂GAIDs. No caso dos ligandos simétricos H₂ItAIDs e H₂TAIDs, estes caracterizáronse mediante a técnica FAB empregando MNBA como matriz. Como exemplo na Figura 5.8 amósase o espectro de masas correspondente ó ligando H₂ItAIDs. O sinal correspondente a cada ión molecular recóllese na Táboa 5.9.

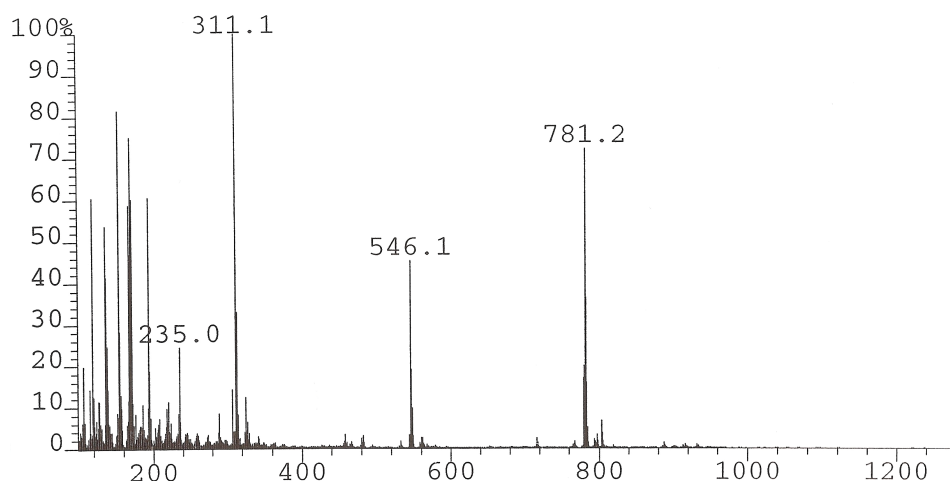


Figura 5.8: Espectro de masas FAB do ligando H₂ItAIDs.

Ligando	P _m (g/mol)	Técnica	m/z (M ⁺ , I%)
H ₂ SAIDs	445.06	ESI+	446.1 ([H ₂ L+H] ⁺)
H ₂ RAIDs	461.06	ESI+	462.3 ([H ₂ L+2H] ⁺)
H ₂ GAIDs	461.06	ESI-	460.2 ([H ₂ L-H] ⁻)
H ₂ ItAIDs	780.94	FAB	781.2 (H ₂ L, 72)
H ₂ TAIDs	780.94	FAB	781.1 (H ₂ L, 52)

Táboa 5.9: Sinais máis significativas dos espectros de masas dos ligandos dansilados.

A presenza das sinais correspondentes ós ións moleculares confirmou a obtención tanto dos ligandos dansilados asimétricos como dos simétricos.

5.1.2.5. Espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C /DEPT

Os ligandos dansilados foron caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C /DEPT, técnicas que nos permitiron confirmar a súa formación e pureza. A correcta asignación dos sinais realizouse dacordo coa bibliografía especializada⁷ e mediante o rexistro dos experimentos bidimensionais COSY.

5.1.2.5.1. Ligandos H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs

Os espectros de RMN de ^1H dos ligandos H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs rexistráronse utilizando DMSO- d_6 como disolvente. A asignación dos sinais correspondentes ós protóns dos grupos OH e NH confirmouse engadindo auga deuterada á disolución de dimetilsulfóxido.

Os espectros de RMN de ^{13}C /DEPT realizáronse empregando como disolventes CDCl_3 , no caso de H₂SAIDs, e CD_3CN para os ligandos H₂RAIDs e H₂GAIDs. Estes disolventes foron escollidos por razóns de estabilidade, xa que en DMSO- d_6 os ligandos experimentaron descomposición durante o rexistro dos experimentos. Nas Figuras 5.9 e 5.10 amósanse as superposicións dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente, dos tres ligandos asimétricos xunto coas correspondentes asignacións dos sinais.

A formación dos ligandos base de Schiff asimétricos confirmouse coa desaparición dos sinais correspondentes ó grupo NH_2 da amina dansilada, en torno a 5 ppm, e ó protón aldehído do reactivo de partida arredor de 10 ppm, así como pola aparición dun novo singlete en torno a 8 ppm correspondente ós protóns imínicos H₅, H₇ e H₆, respectivamente.

Os sinais asignables ós protóns do grupo NH sulfonamídico e dos grupos OH fenólicos aparecen no intervalo 12.0-9.0 ppm. Na rexión aromática comprendida no intervalo 8.5-6.0 ppm obsérvanse os protóns do grupo dansilo e dos aneis fenildiamino e fenol, atopándose en xeral os protóns do grupo dansilo máis desapantallados que os restantes protóns aromáticos. A campo alto obsérvase nos tres ligandos un singlete a 2.7 ppm asignable ós protóns dos metilos do grupo dansilo.

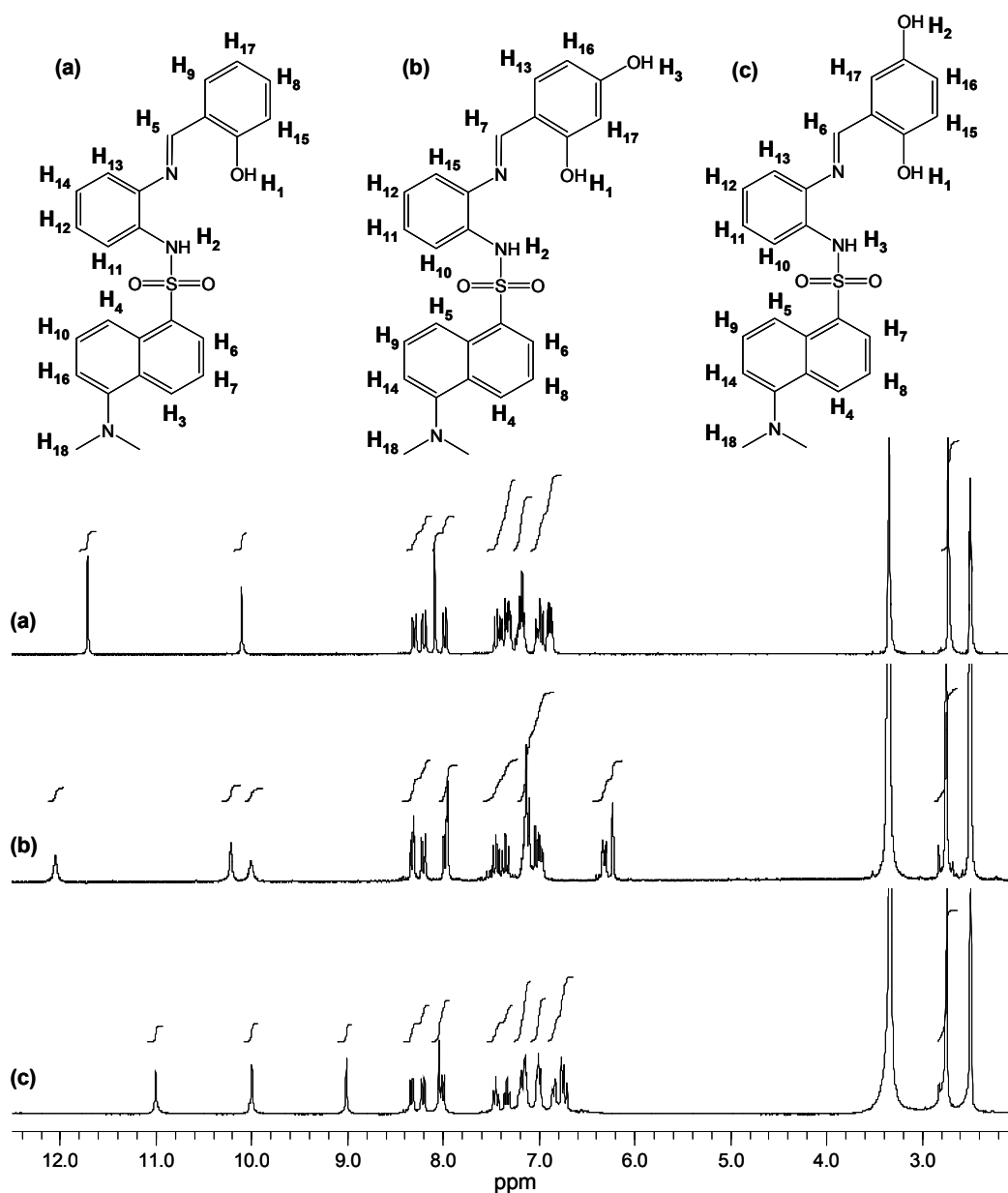


Figura 5.9: Superposición dos espectros de RMN de ^1H (DMSO- d_6) dos ligandos H_2SAIDs (a), H_2RAIDs (b) e H_2GAIDs (c).

H_2SAIDs (Figura 5.9a). RMN- ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 11.72 (s, H_1 , 1H), 10.11 (s, H_2 , 1H), 8.30 (d, H_3 , 1H, $J = 8.4$ Hz), 8.21 (d, H_4 , 1H, $J = 8.6$ Hz), 8.09 (s, H_5 , 1H), 7.99 (dd, H_6 , 1H, $J_1 = 7.3$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz), 7.49–7.38 (m, $\text{H}_7 + \text{H}_8$, 2H), 7.36–7.29 (m, $\text{H}_9 + \text{H}_{10}$, 2H), 7.26–7.12 (m, $\text{H}_{11} + \text{H}_{12} + \text{H}_{13}$, 3H), 7.07–6.93 (m, $\text{H}_{14} + \text{H}_{15}$, 2H), 6.92–6.84 (m, $\text{H}_{16} + \text{H}_{17}$, 2H), 2.73 (s, H_{18} , 6H).

H₂RAIDs (Figura 5.9b). RMN-¹H (300 MHz, *DMSO-d₆*, ppm): δ 12.05 (s, **H₁**, 1H), 10.22 (s, **H₂**, 1H), 10.01 (s, **H₃**, 1H), 8.32 (d, **H₄**, 1H, $J = 8.6$ Hz), 8.21 (d, **H₅**, 1H, $J = 8.6$ Hz), 7.97 (dd, **H₆**, 1H, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz), 7.95 (s, **H₇**, 1H), 7.45 (dd, **H₈**, 1H, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 7.7$ Hz), 7.35 (dd, **H₉**, 1H, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz), 7.23-7.07 (m, **H₁₀+H₁₁+H₁₂+H₁₃**, 4H), 7.03 (d, **H₁₄**, 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.98 (d, **H₁₅**, 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.32 (dd, **H₁₆**, 1H, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz), 6.23 (d, **H₁₇**, 1H, $J = 2.2$ Hz), 2.75 (s, **H₁₈**, 6H).

H₂GAIDs (Figura 5.9c). RMN-¹H (300 MHz, *DMSO-d₆*, ppm): δ 11.01 (s, **H₁**, 1H), 10.00 (s, **H₂**, 1H), 9.01 (s, **H₃**, 1H), 8.33 (d, **H₄**, 1H, $J = 8.5$ Hz), 8.22 (d, **H₅**, 1H, $J = 8.5$ Hz), 8.04 (s, **H₆**, 1H), 8.01 (d, **H₇**, 1H, $J = 7.3$ Hz), 7.45 (t, **H₈**, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.34 (t, **H₉**, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.27-7.09 (m, **H₁₀+H₁₁+H₁₂**, 3H), 7.08-6.96 (m, **H₁₃+H₁₄**, 2H), 6.85 (dd, **H₁₅**, 1H, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 2.1$ Hz), 6.80-6.68 (m, **H₁₆+H₁₇**, 2H), 2.75 (s, **H₁₈**, 6H).

A desaparición no espectro de RMN de ¹³C do sinal asignable ó grupo C=O en torno a 200 ppm e a presenza dun sinal próximo a 165 ppm correspondente ó carbono do enlace imínico, confirmounos a formación destes tres ligandos imino.

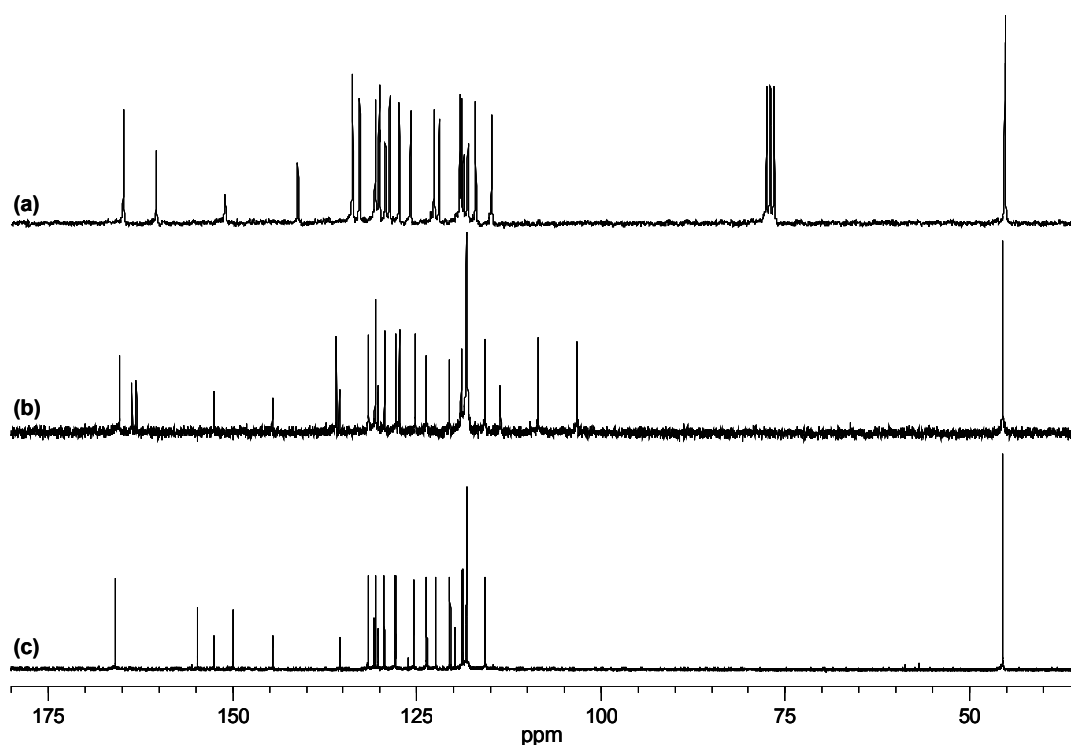


Figura 5.10: Superposición dos espectros de RMN de ¹³C dos ligandos H₂SAIDs (a), H₂RAIDs (b) e H₂GAIDs (c).

H₂SAIDs (Figura 5.10a). RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 164.79 (CH=N), 160.32 (C_{ar}), 151.01 (C_{ar}), 141.11 (C_{ar}), 133.87 (CH_{ar}), 133.72 (C_{ar}), 132.75 (CH_{ar}), 130.62 (CH_{ar}), 130.12 (CH_{ar}), 130.04 (C_{ar}), 129.22 (C_{ar}), 129.17 (C_{ar}), 128.65 (CH_{ar}), 127.37 (CH_{ar}), 125.83 (CH_{ar}), 122.61 (CH_{ar}), 121.96 (CH_{ar}), 119.14 (CH_{ar}), 118.90 (CH_{ar}), 118.61 (C_{ar}), 118.05 (CH_{ar}), 117.00 (CH_{ar}), 114.83 (CH_{ar}), 45.18 (CH₃).

H₂RAIDs (Figura 5.10b). RMN-¹³C (75 MHz, CD₃CN, ppm): δ 165.36 (CH=N), 163.62 (C_{ar}), 163.05 (C_{ar}), 152.53 (C_{ar}), 144.62 (C_{ar}), 135.94 (CH_{ar}), 135.54 (C_{ar}), 131.54 (CH_{ar}), 130.64 (CH_{ar}), 130.26 (C_{ar}), 130.23 (C_{ar}), 129.37 (CH_{ar}), 127.82 (CH_{ar}), 127.37 (CH_{ar}), 125.20 (CH_{ar}), 123.70 (CH_{ar}), 120.54 (CH_{ar}), 118.98 (CH_{ar}), 118.22 (C_{ar}), 115.73 (CH_{ar}), 113.65 (C_{ar}), 108.51 (CH_{ar}), 103.28 (CH_{ar}), 45.51 (CH₃).

H₂GAIDs (Figura 5.10c). RMN-¹³C (75 MHz, CD₃CN, ppm): δ 165.95 (CH=N), 154.69 (C_{ar}), 152.53 (C_{ar}), 149.95 (C_{ar}), 144.54 (C_{ar}), 135.44 (C_{ar}), 131.59 (CH_{ar}), 130.77 (C_{ar}), 130.65 (CH_{ar}), 130.21 (C_{ar}), 129.41 (CH_{ar}), 127.93 (CH_{ar}), 127.86 (CH_{ar}), 125.39 (CH_{ar}), 123.65 (CH_{ar}), 122.40 (CH_{ar}), 120.50 (CH_{ar}), 119.79 (C_{ar}), 118.86 (CH_{ar}), 118.71 (CH_{ar}), 118.29 (CH_{ar}), 118.21 (CH_{ar}), 115.69 (CH_{ar}), 45.50 (CH₃).

No intervalo comprendido entre 163 e 103 ppm obsérvanse os sinais dos carbonos aromáticos mentres que os correspondentes ós carbonos alifáticos aparecen a 45 ppm nos tres ligandos asimétricos.

5.1.2.5.2. Ligandos H₂ItAIDs e H₂TAlDs

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C/DEPT dos ligandos simétricos H₂ItAIDs e H₂TAlDs realizáronse utilizando DMSO-d₆ como disolvente. A superposición dos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C de ámbolos dous ligandos amósanse nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente.

A desaparición dos sinais característicos dos protóns do grupo NH₂ e dos grupos C=O, sobre 5 e 10 ppm respectivamente, así como a presenza dun novo sinal singlete asignable ós protóns imínicos H₄ en torno a 8.2 ppm confirmaron a formación de ámbolos dous ligandos simétricos. O singlete correspondente ós protóns H₁ do grupo NH sulfonamídico aparece a campo baixo, en torno a 9.5 ppm. Por outro lado, o singlete correspondente ó protón H₆ dos espaciadores aromáticos aparece a desprazamentos semellantes nos ligandos H₂ItAIDs e H₂TAlDs, 7.9 e 7.8 ppm respectivamente.

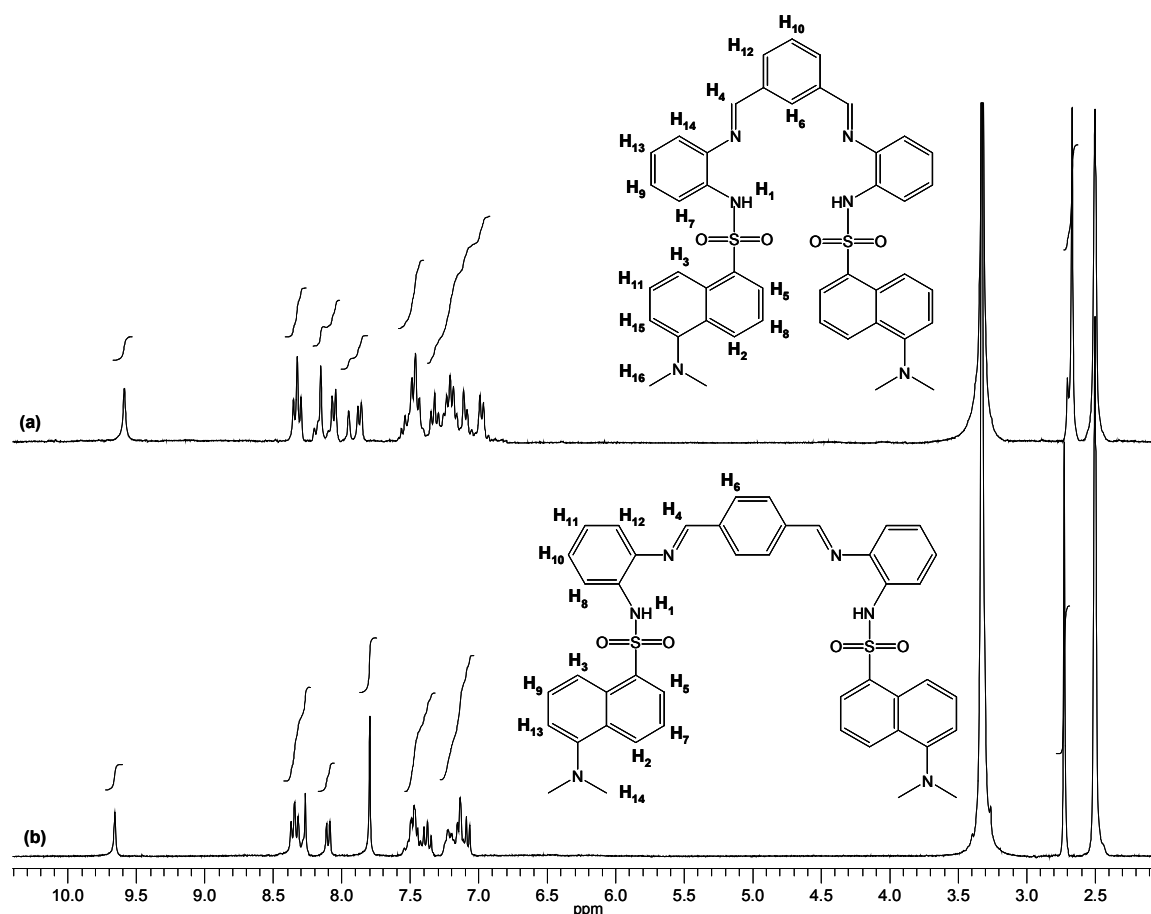


Figura 5.11: Superposición dos espectros de RMN de ^1H (DMSO-d_6) dos ligandos H_2ItAIDs (a) e H_2TAIDs (b).

H_2ItAIDs (Figura 5.11a). RMN- ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 9.58 (s, H_1 , 2H), 8.31 (ta, H_2+H_3 , 4H, $J = 8.3$ Hz), 8.14 (s, H_4 , 2H), 8.05 (d, H_5 , 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.94 (s, H_6 , 1H), 7.86 (d, H_7 , 2H, $J = 7.7$ Hz), 7.54-7.38 (m, $\text{H}_8+\text{H}_9+\text{H}_{10}$, 5H), 7.31 (t, H_{11} , 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.26-7.14 (m, $\text{H}_{12}+\text{H}_{13}$, 4H), 7.08 (d, H_{14} , 2H, $J = 7.6$ Hz), 6.97 (d, H_{15} , 2H, $J = 7.5$ Hz), 2.67 (s, H_{16} , 6H).

H_2TAIDs (Figura 5.11b). RMN- ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 9.66 (s, H_1 , 2H), 8.34 (ta, H_2+H_3 , 4H, $J = 7.6$ Hz), 8.27 (s, H_4 , 2H), 8.10 (d, H_5 , 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.80 (s, H_6 , 4H), 7.54-7.42 (m, H_7+H_8 , 4H), 7.37 (t, H_9 , 2H, $J = 8.2$ Hz), 7.27-7.10 (m, $\text{H}_{10}+\text{H}_{11}+\text{H}_{12}$, 6H), 7.08 (d, H_{13} , 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.72 (s, H_{14} , 6H).

O desprazamento dalgúns sinais do grupo dansilo tamén son parecidos nos dous ligandos: os protóns do grupo dansilo H_2 e H_3 aparecen a 8.3 ppm dando lugar a un triplete aparente e o protón H_5 da lugar a un dobrete próximo a 8 ppm. Os restantes

sinais correspondentes ós protóns aromáticos do dansilo atópanse máis apantallados xa que aparecen no intervalo 7.5-7.0 ppm. Nesta rexión tamén podemos observar os sinais dos aneis fenildiamino e os protóns H₁₀ e H₁₂ do espaciador do ligando H₂ItAIDs. En canto ós protóns dos grupos metilo do dansilo, estes aparecen como un singlete a 2.7 ppm.

A formación das dúas bases de Schiff simétricas tamén se corroborou pola aparición nos respectivos espectros de RMN de ¹³C dun sinal a 159 ppm asignable ós carbonos imínicos.

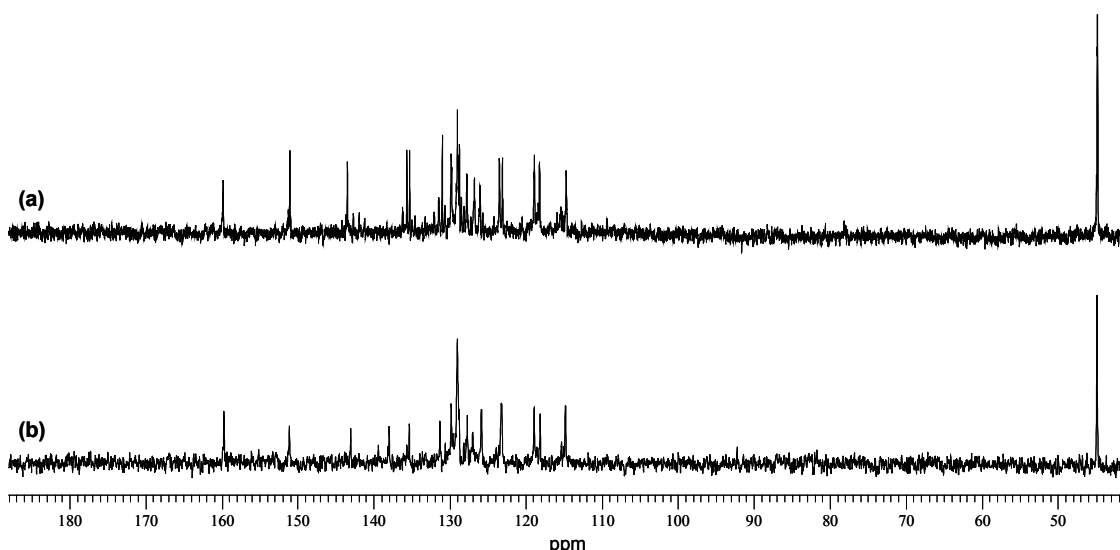


Figura 5.12: Superposición dos espectros de RMN de ¹³C dos ligandos H₂ItAIDs (a) e H₂TAIDs (b).

H₂ItAIDs (a). RMN-¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 159.79 (CH=N), 151.00 (C_{ar}), 143.45 (C_{ar}), 135.63 (C_{ar}), 135.27 (C_{ar}), 131.43 (CH_{ar}), 130.97 (C_{ar}), 130.65 (CH_{ar}), 129.80 (CH_{ar}), 129.72 (CH_{ar}), 128.98 (C_{ar}), 128.88 (CH_{ar}), 128.73 (C_{ar}), 127.73 (CH_{ar}), 126.74 (CH_{ar}), 126.00 (CH_{ar}), 123.45 (CH_{ar}), 123.06 (CH_{ar}), 118.85 (CH_{ar}), 118.19 (CH_{ar}), 114.67 (CH_{ar}), 44.80 (CH₃).

H₂TAIDs (b). RMN-¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 159.71 (CH=N), 151.09 (C_{ar}), 143.03 (C_{ar}), 137.97 (C_{ar}), 135.33 (C_{ar}), 131.30 (C_{ar}), 129.82 (CH_{ar}), 129.01 (CH_{ar}), 128.95 (CH_{ar}), 128.91 (CH_{ar}), 128.78 (C_{ar}), 127.70 (CH_{ar}), 126.99 (CH_{ar}), 125.85 (CH_{ar}), 123.24 (CH_{ar}), 123.19 (C_{ar}), 118.91 (CH_{ar}), 118.12 (CH_{ar}), 114.81 (CH_{ar}), 44.91 (CH₃).

Os sinais correspondentes ós carbonos dos diferentes aneis aromáticos dos ligandos aparecen no intervalo 151-114 ppm, mentres que os sinais dos carbonos alifáticos do grupo dansilo aparecen a campo alto próximos a 45 ppm.

Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados

Finalmente debemos sinalar que a espectroscopia de RMN de ^1H será unha ferramenta de utilidade para realizar comparacións cos espectros dos complexos diamagnéticos obtidos e confirmar así o grao de desprotonación que acadan os ligandos. Por outro lado, a coordinación ós centros metálicos dará lugar previsiblemente a desprazamentos dos sinais con respecto ós característicos dos ligandos libres, o que nos confirmará a formación dos complexos e, tal vez, nos permita inferir o índice de coordinación e a estereoquímica dos novos compostos obtidos.

5.2. Síntese e caracterización dos complexos metálicos derivados dos ligandos asimétricos H_2SAIDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs .

Empregando un procedemento electroquímico obtivéronse os complexos metálicos neutros derivados dos ligandos asimétricos H_2SAIDs ($[N_2O]$ dador), H_2RAIDs e H_2GAIDs ($[N_2O_2]$ dadores), representados na Figura 5.13. O procedemento experimental de síntese foi explicado no Capítulo 3. Tódolos complexos obtidos foron caracterizados mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución.

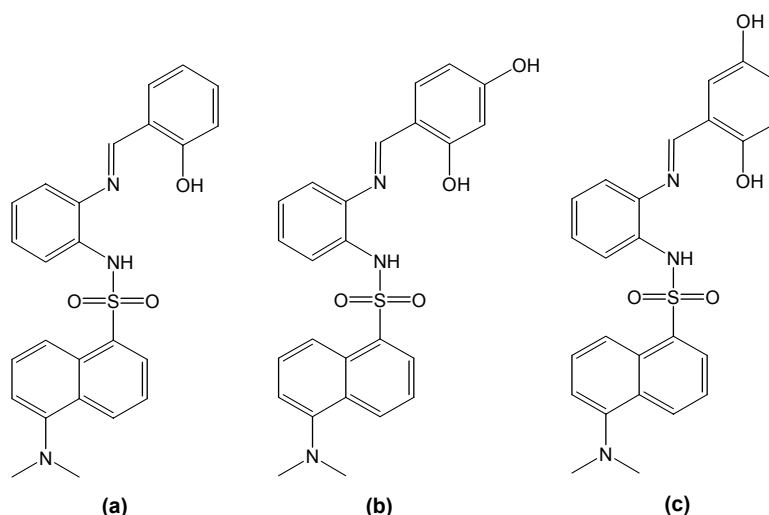


Figura 5.13: Ligandos H_2SAIDs (a), H_2RAIDs (b) e H_2GAIDs (c).

5.2.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos derivados dos ligandos asimétricos $[N_2O]$ e $[N_2O_2]$

Os complexos neutros de $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Sn(II)$ e $Pb(II)$ derivados dos ligandos dansilados asimétricos sintetizáronse empregando a síntese electroquímica.

Para levar a cabo a síntese, disolveuse o ligando correspondente en acetonitrilo a temperatura ambiente con axitación. A intensidade de corrente empregada na síntese foi de 10 mA, mentres que os valores de potencial oscilaron entre 15 e 25 V. Durante o tempo de síntese burbullouse continuamente a cela con N_2 .

As condicións experimentais nas que se realizou a síntese dos complexos aparecen indicadas nas Táboas 5.10, 5.11 e 5.12.

Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados

Metal	H ₂ SAIDs (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol·F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.5	55
Fe	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.5	57
Co	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.5	71
Ni	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.4	66
Cu	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.5	59
Ag	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.9	49
Zn	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.4	64
Cd	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.5	54
Sn	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.5	43
Pb	0.1	acetonitrilo	10	1.20	0.6	77

Táboa 5.10: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos de H₂SAIDs.

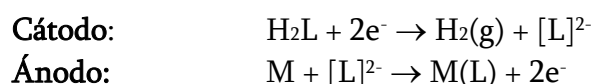
Metal	H ₂ RAIDs (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol·F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	73
Fe	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.6	64
Co	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	59
Ni	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	65
Cu	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	80
Ag	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.9	58
Zn	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.4	53
Cd	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	56
Sn	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.4	51
Pb	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	82

Táboa 5.11: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos de H₂RAIDs.

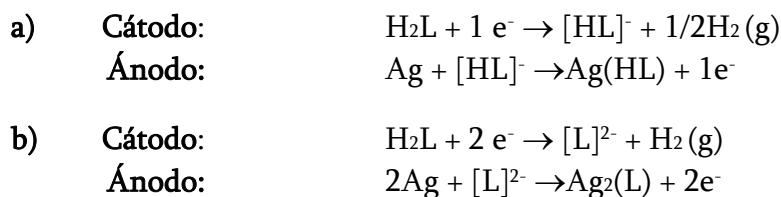
Metal	H ₂ GAIDs (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol·F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.6	51
Fe	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	53
Co	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	58
Ni	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	56
Cu	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.4	84
Ag	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.9	49
Zn	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	63
Cd	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.6	59
Sn	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	44
Pb	0.1	acetonitrilo	10	1.16	0.5	85

Táboa 5.12: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos de H₂GAIDs.

Para os complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) calculáronse valores de eficiencia electrónica da cela en torno a $0.5 \text{ mol}\cdot\text{F}^{-1}$, correspondendo estes valores a un mecanismo redox no que están implicados dous electróns:



Na síntese do complexo de Ag(I) calculouse en tódolos casos un valor de eficiencia electrónica próxima a $1 \text{ mol}\cdot\text{F}^{-1}$, tal como era de esperar ó estar implicado soamente un electrón por cada ión metálico. Poderíamos propor neste caso dous posibles mecanismos de reacción en función do grao de desprotonación acadado polo ligando.



No caso dos ligandos H_2RAIDs e H_2GAIDs existe un grupo hidroxilo adicional no anel fenólico potencialmente desprotonable, pero a tridesprotonación destes ligandos sería menos probable, xa que o grupo hidroxilo do compartimento externo é menos ácido que os grupos NH e OH do compartimento interno.

Estes resultados parecen indicar que a síntese electroquímica permite obter os complexos neutros de metais divalentes e monovalentes. Os compostos dos ións metálicos divalentes poderían responder a estequiometrías do tipo ML mentres que no caso dos complexos de Ag(I) obteríanse estequiometrías $\text{M}(\text{HL})$ ou M_nL (preferentemente M_2L), dependendo do grao de desprotonación dos ligandos.

5.2.2. Caracterización dos complexos metálicos derivados de H_2SAIDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs .

Os resultados obtidos na caracterización dos complexos derivados dos tres ligandos dansilados asimétricos, confirmaron a súa obtención con elevado grao de pureza. A continuación comentaremos algunhas das propiedades físicas máis significativas destes complexos, así como os resultados obtidos coas diferentes técnicas de caracterización empregadas.

5.2.2.1. *Análise elemental e propiedades físicas*

Nas Táboas 5.13, 5.14 e 5.15 recóllense os resultados analíticos para os complexos metálicos de cada serie así como as estequiometrías propostas.

En xeral, os complexos dos ións metálicos divalentes semellan ser compostos neutros con estequiometrías do tipo ML, mentres que os complexos de Ag(I) presentan estequiometrías Ag₂L.

Debemos sinalar que da síntese electroquímica do complexo de Zn(II) derivado de H₂SAID_s obtívose un composto inesperado de fórmula molecular [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAID_s)₃(O)], que tamén se illou en forma cristalina polo que foi estudado por difracción de raios X. A caracterización destes cristais mediante as técnicas de espectrometría de masas e RMN de ¹H confirmounos que se trata do mesmo composto que o sólido pulverulento. Ademais, para o complexo de cadmio(II) derivado dos tres ligandos propónse unha fórmula Cd₂(L)₂·nH₂O tendo en conta a estrutura cristalina do complexo derivado do ligando H₂SAID_s. As estruturas de ámbolos dous complexos serán comentadas con detalle no apartado 5.2.2.2.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn(SAID _s)·2.5H ₂ O	55.3 (55.2)	5.1 (4.8)	8.1 (7.7)	5.7 (5.9)
Fe(SAID _s)·3H ₂ O	54.4 (54.2)	4.9 (4.9)	7.7 (7.6)	5.5 (5.8)
Co(SAID _s)·2.5H ₂ O	55.0 (54.8)	4.9 (4.7)	7.8 (7.7)	5.6 (5.9)
Ni(SAID _s)·3H ₂ O	54.4 (53.9)	5.2 (4.9)	7.6 (7.6)	5.5 (5.8)
Cu(SAID _s)·4H ₂ O	51.9 (51.8)	4.8 (5.0)	7.3 (7.3)	5.2 (5.5)
Ag ₂ (SAID _s)·3H ₂ O·0.5CH ₃ CN	42.6 (42.5)	4.0 (3.9)	6.6 (6.7)	4.3 (4.4)
[Zn(H ₂ O) ₆][Zn ₃ (SAID _s) ₃ (O)]	54.3 (52.4)	4.6 (4.4)	7.5 (7.3)	5.4 (5.6)
[Cd ₂ (SAID _s) ₂ ·4H ₂ O]	50.7 (50.7)	4.4 (4.2)	7.2 (7.1)	5.1 (5.4)
Sn(SAID _s)·2H ₂ O	51.0 (50.2)	4.3 (4.2)	7.1 (7.0)	5.2 (5.4)
Pb(SAID _s)·4.5H ₂ O	39.7 (41.0)	3.9 (4.1)	5.4 (5.7)	4.3 (4.4)

% Experimental (% teórico)

Táboa 5.13: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂SAID_s.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn(RAlDs)·3H ₂ O	52.3 (52.8)	4.9 (4.8)	7.1 (7.4)	5.7 (5.6)
Fe(RAlDs)·3H ₂ O	52.4 (52.7)	4.6 (4.7)	7.2 (7.4)	5.8 (5.6)
Co(RAlDs)·H ₂ O	56.4 (55.9)	4.2 (4.3)	7.8 (7.8)	6.2 (6.0)
Ni(RAlDs)·3H ₂ O	52.0 (52.4)	4.5 (4.7)	7.4 (7.3)	5.2 (5.6)
Cu(RAlDs)·3H ₂ O	52.4 (52.0)	4.9 (4.7)	7.0 (7.3)	5.5 (5.6)
Ag ₂ (RAlDs)·3H ₂ O	41.6 (41.1)	3.8 (3.7)	5.6 (5.8)	4.5 (4.4)
Zn(RAlDs)·3H ₂ O	51.4 (51.8)	4.7 (4.7)	6.9 (7.2)	5.2 (5.5)
Cd ₂ (RAlDs) ₂ ·4H ₂ O	49.4 (49.4)	3.9 (4.1)	6.7 (6.9)	5.6 (5.3)
Sn(RAlDs)·3H ₂ O	45.8 (47.4)	4.4 (4.3)	6.7 (6.6)	5.3 (5.1)
Pb(RAlDs)·3H ₂ O	41.5 (41.6)	3.8 (3.7)	5.7 (5.8)	4.3 (4.4)

% Experimental (% teórico)

Táboa 5.14: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂RAlDs.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn(GAlDs)·4H ₂ O	50.5 (51.1)	5.2 (5.0)	6.8 (7.1)	5.4 (5.5)
Fe(GAlDs)·3.5H ₂ O	51.3 (51.9)	4.9 (4.8)	7.1 (7.3)	5.6 (5.5)
Co(GAlDs)·4H ₂ O	50.7 (50.8)	4.9 (4.9)	6.9 (7.1)	5.3 (5.4)
Ni(GAlDs)·4H ₂ O	50.5 (50.8)	5.0 (4.9)	6.8 (7.1)	5.1 (5.4)
Cu(GAlDs)·3.5H ₂ O	51.3 (51.2)	4.7 (4.8)	7.4 (7.2)	5.2 (5.5)
Ag ₂ (GAlDs)·2CH ₃ CN	46.6 (45.9)	3.6 (3.6)	8.9 (9.2)	4.3 (4.2)
Zn(GAlDs)·3.5H ₂ O	49.5 (51.0)	5.0 (4.8)	7.0 (7.1)	5.1 (5.4)
Cd ₂ (GAlDs) ₂ ·4H ₂ O	49.5 (49.4)	4.0 (4.1)	6.7 (6.9)	5.4 (5.3)
Sn(GAlDs)·4H ₂ O	46.1 (46.1)	4.7 (4.5)	6.6 (6.5)	5.1 (4.9)
Pb(GAlDs)·3.5H ₂ O	40.8 (41.1)	3.7 (3.8)	5.6 (5.8)	4.3 (4.4)

% Experimental (% teórico)

Táboa 5.15: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂GAlDs.

Finalmente, os datos obtidos por análise elemental indican que os complexos conteñen moléculas de auga de solvatación ou coordinación e, nalgúns dos casos, de acetonitrilo.

Nas Táboas 5.16, 5.17 e 5.18 aparecen recollidas algunhas das características físicas correspondentes ós complexos neutros derivados dos ligandos H₂SAlDs, H₂RAlDs e H₂GAlDs, respectivamente. Os complexos derivados dos tres ligandos dansilados son sólidos estables fronte á luz e o aire a temperatura ambiente. Posúen cores amarelas, laranxas ou marróns. Os puntos de fusión presentan valores superiores ós 300 °C.

Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados

Complexo	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor
Mn(SAID _s)·2.5H ₂ O	<i>MnC₂₅H₂₆N₃O_{5.5}S</i>	543.4	marrón
Fe(SAID _s)·3H ₂ O	<i>FeC₂₅H₂₇N₃O₆S</i>	553.4	marrón
Co(SAID _s)·2.5H ₂ O	<i>CoC₂₅H₂₆N₃O_{5.5}S</i>	547.4	marrón
Ni(SAID _s)·3H ₂ O	<i>NiC₂₅H₂₇N₃O₆S</i>	556.2	amarela
Cu(SAID _s)·4H ₂ O	<i>CuC₂₅H₂₉N₃O₇S</i>	579.0	verde
Ag ₂ (SAID _s)·3H ₂ O·0.5CH ₃ CN	<i>Ag₂C₂₆H_{28.5}N_{3.5}O₆S</i>	733.8	laranxa
[Zn(H ₂ O) ₆][Zn ₃ (SAID _s) ₃ (O)]	<i>Zn₄C₇₅H₇₅N₉O₁₆S₃</i>	1716.2	amarela
[Cd ₂ (SAID _s) ₂ ·4H ₂ O]	<i>Cd₂C₅₀H₅₀N₆O₁₀S₂</i>	1183.8	amarela
Sn(SAID _s)·2H ₂ O	<i>SnC₂₅H₂₅N₃O₅S</i>	598.2	amarela
Pb(SAID _s)·4.5H ₂ O	<i>PbC₂₅H₃₀N₃O_{7.5}S</i>	731.7	amarela

Táboa 5.16: Características dos complexos derivados de H₂SAID_s.

Complexo	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor
Mn(RAID _s)·3H ₂ O	<i>MnC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	568.4	marrón
Fe(RAID _s)·3H ₂ O	<i>FeC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	569.4	marrón
Co(RAID _s)·H ₂ O	<i>CoC₂₅H₂₃N₃O₅S</i>	536.4	marrón
Ni(RAID _s)·3H ₂ O	<i>NiC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	572.1	verde
Cu(RAID _s)·3H ₂ O	<i>CuC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	577.0	marrón
Ag ₂ (RAID _s)·3H ₂ O	<i>Ag₂C₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	729.3	marrón
Zn(RAID _s)·3H ₂ O	<i>ZnC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	578.9	amarela
Cd ₂ (RAID _s) ₂ ·4H ₂ O	<i>Cd₂C₅₀H₅₀N₆O₁₂S₂</i>	1215.8	amarela
Sn(RAID _s)·3H ₂ O	<i>SnC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	632.2	laranxa
Pb(RAID _s)·3H ₂ O	<i>PbC₂₅H₂₇N₃O₇S</i>	720.7	laranxa

Táboa 5.17: Características dos complexos derivados de H₂RAID_s.

Complexo	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor
Mn(GAID _s)·4H ₂ O	<i>MnC₂₅H₂₉N₃O₈S</i>	586.4	marrón
Fe(GAID _s)·3.5H ₂ O	<i>FeC₂₅H₂₈N₃O_{7.5}S</i>	578.3	marrón
Co(GAID _s)·4H ₂ O	<i>CoC₂₅H₂₉N₃O₈S</i>	590.4	marrón
Ni(GAID _s)·4H ₂ O	<i>NiC₂₅H₂₉N₃O₈S</i>	590.2	marrón
Cu(GAID _s)·3.5H ₂ O	<i>CuC₂₅H₂₈N₃O_{7.5}S</i>	586.0	marrón
Ag ₂ (GAID _s)·2CH ₃ CN	<i>Ag₂C₂₉H₂₇N₅O₄S</i>	757.3	marrón
Zn(GAID _s)·3.5H ₂ O	<i>ZnC₂₅H₂₈N₃O_{7.5}S</i>	587.9	amarela
Cd ₂ (GAID _s) ₂ ·4H ₂ O	<i>Cd₂C₅₀H₅₀N₆O₁₂S₂</i>	1215.8	laranxa
Sn(GAID _s)·4H ₂ O	<i>SnC₂₅H₂₉N₃O₈S</i>	650.2	laranxa
Pb(GAID _s)·3.5H ₂ O	<i>PbC₂₅H₂₈N₃O_{7.5}S</i>	729.7	laranxa

Táboa 5.18: Características dos complexos derivados de H₂GAID_s.

Os complexos derivados de H₂SAIDs son, en xeral, solubles en acetonitrilo, etanol, acetona, diclorometano, cloroformo e dimetilsulfóxido, mentres que son insolubles en auga. Os complexos derivados dos ligandos H₂RAIDs e H₂GAIDs, presentaron en xeral menor solubilidade que os derivados de H₂SAIDs. Por outro lado, dentro de cada serie de compostos, os complexos que presentaron menor solubilidade nos disolventes citados foron os de prata, cadmio, estaño e chumbo.

5.2.2.2. Difracción de raios X de monocristal

Intentáronse recrystalizar os complexos metálicos derivados de H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs en diferentes disolventes. Obtivéronse así monocristais axeitados para o seu estudo mediante difracción de raios X no caso dos complexos de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II), todos eles derivados do ligando H₂SAIDs. Os átomos de hidróxeno, as moléculas de disolvente de solvatación e a desorde que presentaban as moléculas de dimetilsulfóxido nos complexos de Cu(II) e Cd(II) omitíronse das figuras correspondentes para maior claridade.

5.2.2.2.1. Estrutura cristalina dos complexos [Ni(SAIDs)(H₂O)₃]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O e [Ni(SAIDs)(ADs)]

O complexo Ni(SAIDs)·3H₂O recrystalizouse nunha mestura acetonitrilo/éter etílico, dando lugar de xeito simultáneo a cristais amarelos, correspondentes ó complexo [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O, e cristais vermellos que resultaron ser do complexo [Ni(SAIDs)(ADs)]. As estruturas cristalinas destes complexos amósanse nas Figuras 5.14 e 5.15. Os datos cristalográficos de ámbolos dous complexos recóllense na Táboa 5.19, mentres que na Táboa 5.20 figuran as principais distancias e ángulos de enlace.

Ámbolos dous compostos son complexos mononucleares neutros de Ni(II) nos que o ligando bidesprotonado [SAIDs]²⁻ se comporta como [N₂O] tridentado, coordinándose ó centro metálico a través dos átomos de nitróxeno imínico N1, o átomo de nitróxeno sulfonamídico N2 e do átomo de osíxeno fenólico O1. A diferenza entre os dous complexos reside fundamentalmente no entorno e na xeometría de coordinación acadados polo átomo de níquel en cada un deles.

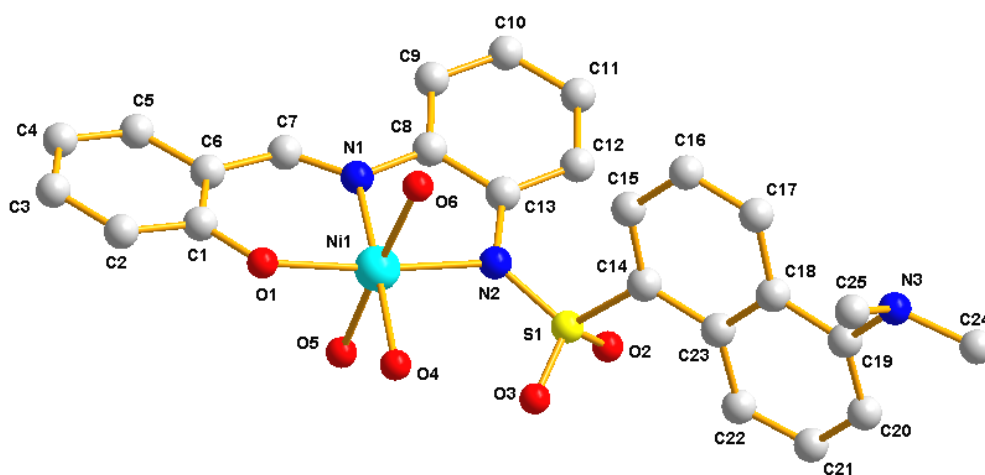


Figura 5.14: Estrutura cristalina do complexo $[\text{Ni}(\text{SAID}s)] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{O}$.

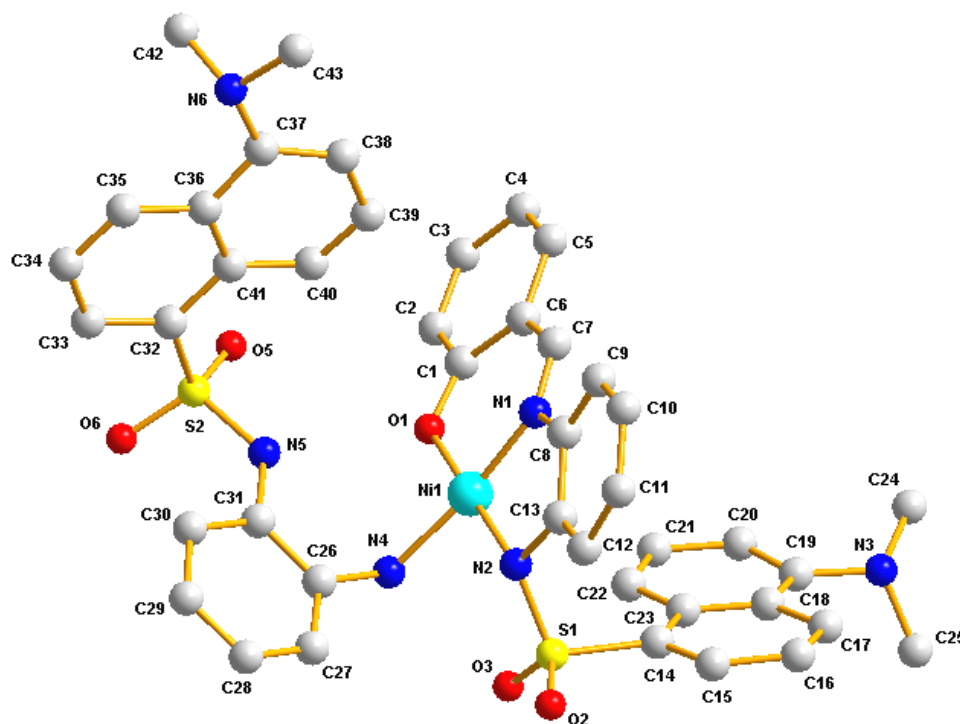


Figura 5.15: Estrutura cristalina do complexo $[\text{Ni}(\text{SAID}s)(\text{AD}s)]$.

	[Ni(SAIDs)·3H ₂ O]·H ₂ O·(CH ₂ CH ₃) ₂ O	[Ni(SAIDs)(ADs)]
<i>Fórmula molecular</i>	NiC ₂₉ H ₃₉ N ₃ O ₈ S	NiC ₄₃ H ₄₀ N ₆ O ₅ S ₂
<i>Peso molecular</i>	648.40	843.64
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico	Triclínico
<i>a/Å</i>	11.3061(11)	11.149(3)
<i>b/Å</i>	11.4223(19)	11.6450(19)
<i>c/Å</i>	12.998(3)	15.895(4)
<i>α/°</i>	67.060(14)	77.102(9)
<i>β/°</i>	80.500(10)	73.905(12)
<i>γ/°</i>	77.410(8)	84.920(14)
<i>Volume /Å³</i>	1502.7(5)	1931.9(7)
<i>Temperatura /K</i>	293(2)	293(2)
<i>Grupo espacial</i>	P-1	P-1
<i>Z</i>	2	2
<i>μ /mm⁻¹</i>	2.038	2.189
<i>Reflexións medidas</i>	6363	5148
<i>Reflexións independentes (R_{int})</i>	6044 (0.054)	2929 (0.058)
<i>Datos/Restricións/Parámetros</i>	6044/6/407	2929/153/524
<i>Índices R1, wR2 [I>2σ(I)]</i>	0.0600, 0.1610	0.0857, 0.2229
<i>Índices R1, wR2 (tódolos datos)</i>	0.0748, 0.1743	0.1282, 0.2642
<i>Residuos/e.Å⁻³</i>	0.977, -1.081	0.357, -0.363

Táboa 5.19: Principais datos cristalográficos dos complexos [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O e [Ni(SAIDs)(ADs)].

No complexo [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O a esfera de coordinación do ión metálico complétase con tres moléculas de auga, acadándose así un entorno hexacoordinado [N₂O₄] con xeometría de coordinación octaédrica distorsionada. Adicionalmente na cela elemental aparecen unha molécula de auga e outra de éter etílico.

No complexo [Ni(SAIDs)(ADs)] o ión metálico atópase nun entorno tetracoordinado [N₃O] mediante a coordinación adicional do átomo de nitróxeno N4 dunha molécula da amina dansilada ADs, o que xera un entorno coordinativo plano-cadrado distorsionado. Esta molécula de amina dansilada procede dun proceso de hidrólise do enlace imino no complexo orixinal.

En ámbolos dous complexos, a coordinación dos átomos dadores [N₂O] do ligando ó ión Ni(II) da lugar á formación de dous aneis quelato, de cinco membros [Ni1-N1-C8-C13-N2] e seis membros [Ni1-N1-C7-C6-C1-O1] respectivamente, que proporcionan estabilidade ós compostos formados. Os ángulos entre os dous aneis quelato (9.2° no complexo [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O e 12.6° no complexo

[Ni(SAIDs)(ADs)]), reflexan a distorsión con respecto ás xeometrías ideais octaédrica e plano-cadrada, respectivamente. Por outro lado, no complexo [Ni(SAIDs)(ADs)] a coordinación da amina dansilada como ligando monodentado a través do átomo de nitróxeno do grupo NH sulfonamídico non xera aneis quelato adicionais.

[Ni(SAIDs)·3H ₂ O]·H ₂ O·(CH ₂ CH ₃) ₂ O		[Ni(SAIDs)(ADs)]	
Ni1-O1	1.9985(19)	Ni1-N1	1.840(13)
Ni1-N1	2.003(2)	Ni1-O1	1.851(14)
Ni1-N2	2.084(2)	Ni1-N2	1.903(11)
Ni1-O4	2.093(2)	Ni1-N4	1.936(10)
Ni1-O5	2.105(2)	O1-C1	1.268(17)
Ni1-O6	2.138(2)	C7-N1	1.25(2)
O1-C1	1.319(3)	N4-C26	1.431(16)
C7-N1	1.281(3)	C31-N5	1.448(16)
C13-N2	1.412(3)	C13-N2	1.510(16)
N2-S1	1.571(2)	N2-S1	1.610(9)
S1-O2	1.452(2)	S1-O2	1.450(9)
O1-Ni1-N1	93.14(8)	N5-S2	1.603(11)
N1-Ni1-N2	81.27(9)	S2-O5	1.441(8)
N2-Ni1-O4	99.92(8)	N1-Ni1-O1	94.3(8)
N1-Ni1-O5	87.82(9)	N1-Ni1-N2	87.0(8)
O5-Ni1-O6	177.81(8)	O1-Ni1-N4	84.7(5)
O4-Ni1-O6	87.07(8)	N2-Ni1-N4	94.5(4)
N1-Ni1-O6	93.70(8)	C1-O1-Ni1	125.0(12)
O1-Ni1-O4	85.68(8)	O1-Ni1-N2	176.5(3)
N2-Ni1-O6	89.21(8)	N1-Ni1-N4	171.5(4)
C13-N2-Ni1	111.35(16)	C7-N1-Ni1	131(2)
C7-N1-Ni1	123.59(18)	C26-N4-Ni1	115.5(8)
		N2-S1-C14	107.0(5)

Táboa 5.20: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) nos complexos [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O e [Ni(SAIDs)(ADs)].

As distancias de enlace Ni-O e Ni-N no complexo octaédrico, con valores comprendidos no intervalo 2.0-2.1 Å, son lixeiramente superiores ós valores destes enlaces no complexo plano-cadrado (próximos a 1.9 Å). Todos estes valores son semellantes ós atopados noutros complexos octaédricos⁸ e plano-cadrados⁹ de Ni(II) derivados de ligandos [N,O] dadores que conteñen o grupo salicilideno. As restantes distancias de enlace no complexo presentan valores dentro do rango habitual.²

Os ángulos de enlace nos dous complexos son indicativos da distorsión das xeometrías de coordinación con respecto ás ideais: o ángulo axial no complexo octaédrico, O5-Ni1-O6 177.81(8)°, posúe un valor lixeiramente inferior ó teórico de 180°; os ángulos ecuatoriais O1-Ni1-N1 93.14(8)° e N2-Ni1-O4 99.92(8)° son superiores

ó valor esperado de 90° mentres que os dous ángulos restantes, N1-Ni1-N2 81.27(9)° e O1-Ni1-O4 85.68(8)° posúen valores menores que o ideal.

O complexo plano-cadrado [Ni(SAIDs)(ADs)] posúe ángulos N1-Ni1-O1 e N2-Ni1-N4 con valores próximos a 94°, lixeiramente superiores ó ideal de 90°, resultando ser os restantes dous ángulos N1-Ni1-N2 e O1-Ni1-N4 menores que este valor. Por outro lado, os ángulos formados polo centro metálico e os átomos dadores en *trans* O1-Ni1-N2 176.5(3)° e N1-Ni1-N4 171.5(4)°, con valores menores de 180°, tamén son indicativos da distorsión da xeometría de coordinación plano-cadrada no citado composto.

Como era de esperar, a conformación do ligando bidesprotonado [SAIDs]²⁻ experimentou cambios ó producirse a coordinación ós centros metálicos: os aneis fenólico e fenildiamino adoptan unha disposición máis coplanar para permitir a coordinación dos átomos dadores ó níquel(II). Ademais, en ámbolos dous complexos o grupo dansilo cambia a súa disposición espacial con respecto á adoptada no ligando libre. Neste cambio o sistema aromático do dansilo colócase case perpendicularmente ó anel fenildiamino, formándose ángulos interplanares de 75.7° e 72.6° respectivamente. Asimesmo, a orientación do grupo dansilo no complexo [Ni(SAIDs)(ADs)] está condicionada pola presenza da molécula de amina dansilada coordinada, alonxándose os grupos voluminosos o máximo posible no complexo para minimizar repulsións estéricas desfavorables.

A existencia de moléculas de auga de coordinación e solvatación así como dunha molécula de éter etílico no complexo [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O fai posible o establecemento de numerosos enlaces de hidróxeno tanto intra- como intermoleculares neste composto. O enlace de hidróxeno intramolecular establécese entre o átomo de osíxeno O3 do grupo dansilo e unha molécula de auga coordinada ó ión metálico [O4-H4B...O3 1.98(4) Å]. Nos enlaces de hidróxeno intermoleculares interveñen tanto a molécula de auga de solvatación [(O8)_s-H8B...O3 2.60(6) Å, 2-x, 1-y, 2-z; (O8)_s-H8A...O2 2.15(6) Å; O5-H5A...(O8)_s 2.17(2) Å], como as moléculas de auga de coordinación [O4-H4A...O1 2.07(3) Å, 2-x, 2-y, 1-z; O5-H5B...N3 1.90(5) Å, 1+x, y, z; O6-H6B...O1 2.10(3) Å, 2-x, 2-y, 1-z; O6-H6A...O7 2.03(3) Å, x, 1+y, z]. Nestes enlaces de hidróxeno están implicados os átomos de osíxeno e o nitróxeno dimetilamino do grupo dansilo, o átomo de osíxeno fenólico e o átomo de osíxeno da molécula de éter etílico.

No complexo [Ni(SAIDs)(ADs)] soamente se establecen enlaces de hidróxeno intramoleculares nos que interveñen os grupos amino primario e secundario da amina dansilada, o átomo de osíxeno fenólico e o osíxeno sulfonamídico

[N5-H5A...O1 1.96 Å; N4-H4A...O3 1.90(12) Å; N4-H4B...N5 2.45(12) Å; N5-H5A...N4 2.46 Å].

Os enlaces de hidróxeno e a disposición adoptada polos grupos voluminosos dansilo en ámbolos dous complexos favorece unha alta ordenación das moléculas nas celas cristalinas.

5.2.2.2.2. Estrutura cristalina do complexo [Cu(SAID_s)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃

A recristalización do complexo Cu(SAID_s)·4H₂O nunha mestura cloroformo/dimetilsulfóxido permitiunos obter cristais verdes correspondentes ó complexo neutro de Cu(II), [Cu(SAID_s)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃. A estrutura cristalina deste complexo amósase na Figura 5.16 mentres que na Táboa 5.21 recóllense os datos cristalográficos máis significativos. As principais distancias e ángulos de enlace para este complexo aparecen recollidos na Táboa 5.22.

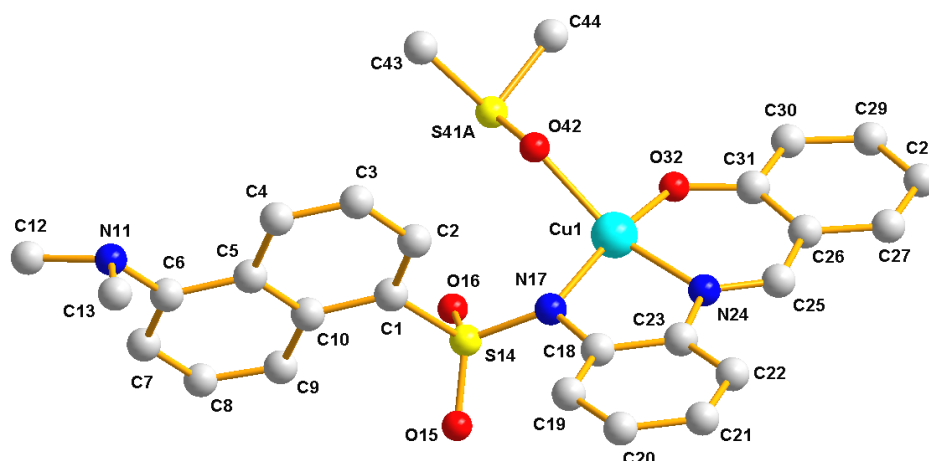


Figura 5.16: Estrutura cristalina do complexo [Cu(SAID_s)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃.

O cristal está constituído por moléculas discretas nas que unha molécula de ligando bidesprotonado [SAID_s]²⁻ se coordina a un ión Cu(II) mediante o sistema dador [N₂O] constituído polos átomos de nitróxeno imínico (N24) e sulfonamídico (N17) e polo átomo de osíxeno fenólico (O32). A esfera de coordinación do cobre(II) complétase cunha molécula de dimetilsulfóxido coordinada a través do átomo de osíxeno (O42). Alcánzase así unha xeometría plano-cadrada distorsionada. Adicionalmente o complexo aparece solvatado por unha molécula de cloroformo.

A coordinación do ligando ó ión metálico orixina a formación de dous aneis quelato de cinco [Cu1-N24-C23-C18-N17] e seis membros [Cu1-N24-C25-C26-C31-O32],

cun ángulo interplanar de 8.5°, indicativo da distorsión da xeometría plano-cadrada respecto á ideal.

[Cu(SAID _s)((CH ₃) ₂ SO)]·CHCl ₃			
Fórmula molecular	CuC ₂₈ Cl ₃ H ₂₈ N ₃ O ₄ S ₂	Grupo espacial	P-1
Peso molecular	704.57	Z	2
Sistema cristalino	Triclínico	μ/mm⁻¹	1.146
a/Å	9.8609(11)	Reflexións medidas	29485
b/Å	11.5049(13)	Reflexións independentes (R_{int})	17378 (0.0378)
c/Å	14.1875(16)	Datos/Restricións/Parámetros	17378/0/383
α/°	98.616(2)	Índices R_w finais [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0519
β/°	103.423(2)		wR ₂ = 0.1231
γ/°	94.643(2)	Índices R_w (tódolos datos)	R ₁ = 0.0815
Volume /Å³	1536.7(3)		wR ₂ = 0.1348
Temperatura/K	293(2)	Residuos/e.Å⁻³	1.059, -0.881

Táboa 5.21: Principais datos cristalográficos do complexo [Cu(SAID_s)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃.

As distancias de enlace entre o ión metálico e os átomos dadores Cu1-O32, Cu1-O42, Cu1-N24 e Cu1-N17 posúen valores próximos a 1.9 Å semellantes ós atopados noutros complexos plano-cadrados de cobre(II) derivados de ligandos saliciliden [N,O] dadores.^{9a,c, 10} O resto dos enlaces presentes no complexo posúen distancias con valores dentro do rango habitual.

[Cu(SAID _s)((CH ₃) ₂ SO)]·CHCl ₃			
Cu1-O32	1.8728(17)	S14-O16	1.4363(17)
Cu1-N24	1.9343(18)	C31-O32	1.316(3)
Cu1-N17	1.9446(18)	N24-C25	1.296(3)
Cu1-O42	1.9735(19)	S41A-O42	1.470(2)
O32-Cu1-N24	95.67(8)	O16-S14-O15	116.93(11)
N24-Cu1-N17	83.67(8)	O16-S14-N17	107.12(10)
O32-Cu1-O42	91.80(8)	O15-S14-N17	112.15(10)
N17-Cu1-O42	96.33(8)	O16-S14-C1	105.95(10)
N24-Cu1-O42	151.26(8)	N17-S14-C1	107.56(10)
O32-Cu1-N17	164.17(9)		

Táboa 5.22: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Cu(SAID_s)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃.

O conxunto de átomos dadores [N₂O₂] desvíase da planaridade (rms= 0.3658 Å) atopándose o átomo de osíxeno O(42) do dimetilsulfóxido coordinado aproximadamente 1.4 Å sobre o plano que forman o sistema [N₂O] dador do ligando. A

distorsión da xeometría con respecto á plano-cadrada ideal reflíctese nos valores dos ángulos de enlace O(32)-Cu(1)-N(24), O(32)-Cu(1)-O(42) e N(17)-Cu(1)-O(42), sendo estes superiores a 90°. Os ángulos formados por átomos dadores en posición *trans* N(24)-Cu(1)-O(42) 151.26(8)° e O32-Cu1-N17 164.17(9)° presentan valores bastante inferiores a 180° debido á distorsión do sistema.

A disposición que presenta o grupo dansilo neste complexo de Cu(II) é semellante á adoptada nos complexos [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O e [Ni(SAIDs)(ADs)] comentados no apartado anterior. Neste caso o ángulo que forman os aneis aromáticos do dansilo co anel fenildiamino posúe un valor de 75.2°, producíndose tamén neste complexo a perda da disposición paralela do dansilo con respecto ó anel fenólico no ligando libre.

A pesar da existencia de moléculas de disolvente no complexo [Cu(SAIDs)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃, non se observan interaccións significativas de enlace de hidróxeno intra- ou intermoleculares. A presenza de aneis aromáticos no composto e a disposición que adoptan os grupos voluminosos determinan unha elevada ordenación das moléculas de complexo na rede cristalina.

5.2.2.2.3. Estrutura cristalina do complexo [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAIDs)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O

A evaporación lenta das augas nais procedentes da síntese electroquímica do complexo de Zn(II) permitiu a obtención de cristais amarelos correspondentes ó complexo [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAIDs)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O. Na Figura 5.17 amósase a estrutura cristalina do composto, omitindo o catión [Zn(H₂O)₆]²⁺ para maior claridade da estrutura. Os datos cristalográficos máis significativos do complexo recóllense na Táboa 5.23. Na Táboa 5.24 inclúense as principais distancias e ángulos de enlace.

O complexo resultou ser un composto tetranuclear de Zn(II) constituído por un anión trinuclear [Zn₃(SAIDs)₃(O)]²⁻ e un catión hexaacuo cinc(II), [Zn(H₂O)₆]²⁺. Ademais o complexo atópase solvatado por dúas moléculas de acetonitrilo e tres moléculas de auga.

O anión [Zn₃(SAIDs)₃(O)]²⁻ está constituído por tres ións Zn(II), tres moléculas de ligando bidesprotonado que actúan como [N₂O] tridentadas e un ión O²⁻ que actúa como ponte μ_3 -oxo. Este anión oxo foi xerado probablemente durante a síntese electroquímica a partir de moléculas de auga nas que os protóns puideron experimentar un proceso de redución.

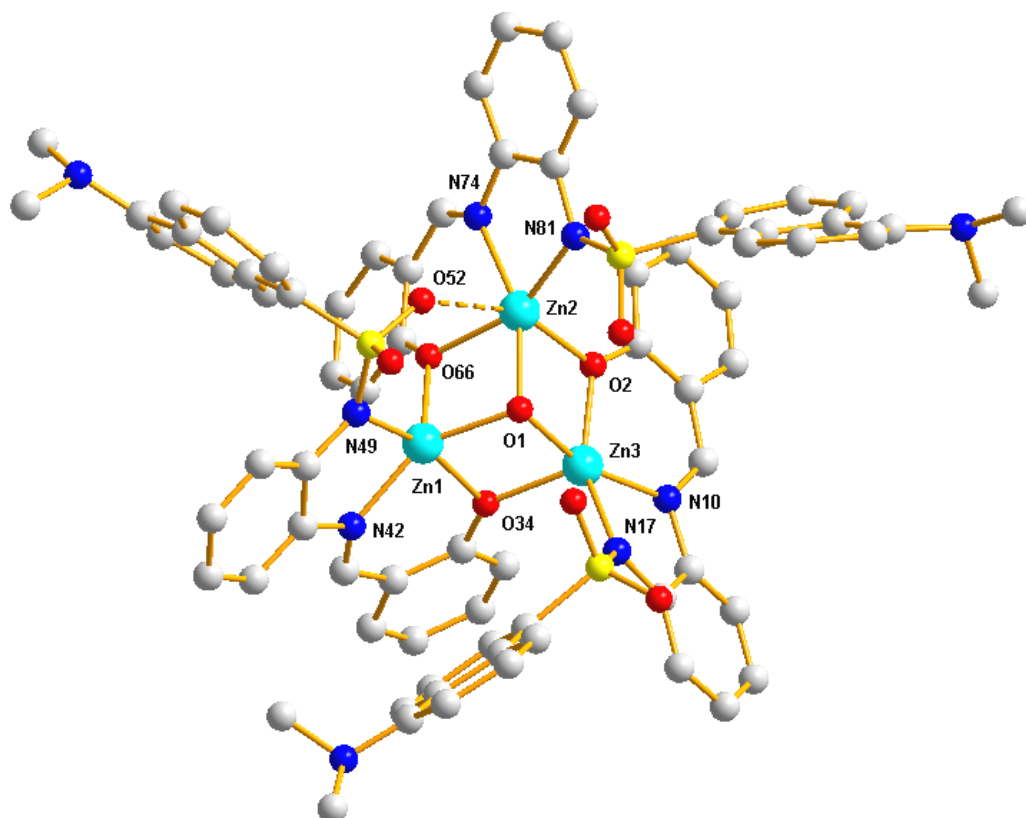


Figura 5.17: Estrutura cristalina do ani3n $[\text{Zn}_3(\text{SAIDS})_3(\text{O})]^{2-}$ no complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_3(\text{SAIDS})_3(\text{O})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_3(\text{SAIDS})_3(\text{O})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
<i>F3rmula molecular</i>	$\text{Zn}_4\text{C}_{79}\text{H}_{87}\text{N}_{11}\text{O}_{19}\text{S}_3$	<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>Peso molecular</i>	1852.20	<i>Z</i>	7
<i>Sistema cristalino</i>	Tricl3nico	μ/mm^{-1}	1.142
<i>a/Å</i>	15.364(6)	<i>Reflex3es medidas</i>	16960
<i>b/Å</i>	16.170(6)	<i>Reflex3es independentes (R_{int})</i>	16960 (0.0708)
<i>c/Å</i>	18.432(7)	<i>Datos/Restric3es/Par3metros</i>	16960/10/1053
$\alpha/^\circ$	75.751(7)	<i>3ndices R_w finais [$I > 2\sigma(I)$]</i>	$R_1 = 0.0599$
$\beta/^\circ$	81.340(7)		$wR_2 = 0.1587$
$\gamma/^\circ$	70.041(7)	<i>3ndices R_w (t3dolos dados)</i>	$R_1 = 0.1219$
<i>Volume /Å³</i>	4160(3)		$wR_2 = 0.1986$
<i>Temperatura/K</i>	293(2)	<i>Res3duos/e.Å⁻³</i>	1.540, -0.699

T3boa 5.23: Dados cristalogr3ficos do complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_3(\text{SAIDS})_3(\text{O})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Cada ión cinc(II) posúe un entorno de coordinación $[N_2O_3]$ con xeometría piramidal de base cadrada distorsionada, dacordo co valor do parámetro τ calculado para cada centro metálico ($\tau_1 = 0.28$, $\tau_2 = 0.04$ e $\tau_3 = 0.15$).¹¹ A base da pirámide está constituída polo átomo de nitróxeno imínico, o nitróxeno sulfonamídico e o osíxeno fenólico dunha molécula de ligando bidesprotonada, ocupando a cuarta posición de coordinación o anión O^{2-} que actúa de ponte entre os tres centros metálicos. A esfera de coordinación de cada ión cinc(II) complétase co átomo de osíxeno fenólico doutra molécula de ligando veciña que se coloca no ápice da pirámide, actuando como ponte μ_2 entre dous centros metálicos diferentes.

O establecemento de pontes μ_2 por parte dos átomos de osíxeno fenólicos e μ_3 por parte do O^{2-} da lugar a un *core* central do tipo Zn_3O_4 . Este *core* podería ser descrito como un *pseudo*-cubo coas aristas formadas por enlaces Zn-O, dispoñéndose os átomos de cinc e osíxeno alternadamente nos vértices do cubo, coa excepción do vértice oposto ó átomo O1 que queda vacante (Figura 5.17).

No complexo aniónico, cada unha das moléculas de ligando forma dous aneis quelato de cinco e seis membros, respectivamente, cun dos ións metálicos ó que se coordinan, contribuindo así á estabilidade da molécula. Adicionalmente, no *core* central Zn_3O_4 fórmase un anel quelato de seis membros constituído polos ións cinc(II) e os osíxenos fenólicos $[Zn1-O34-Zn3-O2-Zn2-O66]$ que adopta unha conformación tipo *silla* (Figura 5.18), así como tres aneis quelato de catro membros $[Zn-O-Zn-O]$ correspondentes a cada unha das caras do *pseudo*-cubo.

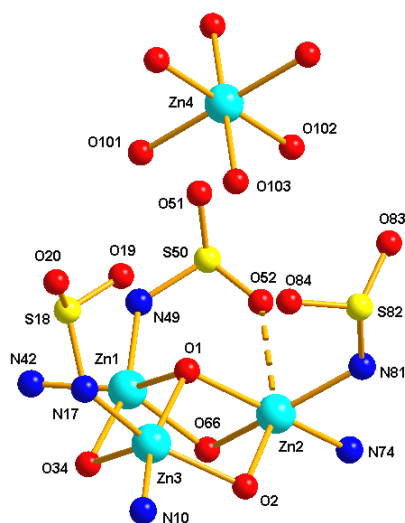


Figura 5.18: Entorno de coordinación dos ións Zn(II) e orientación dos grupos sulfonilos cara ó catión $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$.

As distancias Zn...Zn na entidade aniónica, da orde de 3.1 Å, posúen valores superiores á suma dos radios de Van der Waals dos átomos de cinc (2.8 Å),^{12, 13} do que se deduce que non existen interaccións entre os tres centros metálicos. Estas distancias son da orde das atopadas noutros complexos polinucleares de cinc(II) nos que existe pontes μ_2 -oxo¹⁴, μ_3 -oxo^{15, 16} e μ_4 -oxo.¹⁷ Por outro lado, a distancia Zn2...O52 de 2.690(5) Å indica a existencia dunha interacción secundaria intramolecular feble entre un dos átomos de osíxeno do dansilo e un dos átomos de cinc (Figuras 5.17 e 5.18).

[Zn(H ₂ O) ₆][Zn ₃ (SAIDS) ₃ (O)]·2CH ₃ CN·3H ₂ O			
Zn1-O1	2.015(4)	Zn2-N74	2.110(4)
Zn1-O66	2.017(4)	Zn2-O2	2.111(4)
Zn1-N42	2.049(5)	Zn3-O1	2.026(3)
Zn1-N49	2.070(4)	Zn3-N10	2.036(4)
Zn1-O34	2.087(4)	Zn3-O34	2.052(4)
Zn2-O1	2.038(3)	Zn3-O2	2.070(4)
Zn2-N81	2.047(5)	Zn3-N17	2.086(4)
Zn2-O66	2.109(4)	Zn4-O101	2.111(5)
Zn1-O1-Zn2	99.02(14)	N49-Zn1-O34	163.08(17)
Zn3-O1-Zn2	102.00(15)	O1-Zn1-N42	146.29(16)
Zn1-O1-Zn3	99.87(16)	O1-Zn2-N74	158.27(16)
Zn1-O66-Zn2	96.63(15)	N81-Zn2-O66	155.82(15)
Zn3-O2-Zn2	98.12(15)	O1-Zn3-N10	162.61(17)
Zn3-O34-Zn1	96.68(17)	O2-Zn3-N17	153.78(17)
O1-Zn1-O34	81.42(14)	N42-Zn1-N49	80.41(19)
O1-Zn1-O66	82.54(14)	N42-Zn1-O34	86.71(18)
O1-Zn2-O2	79.10(13)	N81-Zn2-N74	79.30(18)
O1-Zn2-O66	79.74(14)	O66-Zn2-N74	82.43(17)
O1-Zn3-O2	80.34(14)	N10-Zn3-N17	80.13(17)
O1-Zn3-O34	82.01(14)	N10-Zn3-O2	89.25(16)

Táboa 5.24: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAIDS)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O.

As distancias de enlace Zn-N e Zn-O posúen valores comprendidos no intervalo 2.0-2.1 Å e son da orde das atopadas noutros complexos polinucleares de Zn(II) con ligandos base de Schiff derivados de salicilaldehído.^{14, 15, 18} A distorsión da xeometría de coordinación con respecto á ideal reflíctese na desviación dos ángulos de enlace con respecto ós teóricos para unha xeometría piramidal de base cadrada (PBC). Os ángulos basais formados por átomos dadores en *trans* [O1-Zn1-N42, N49-Zn1-O34, N81-Zn2-O66, O1-Zn2-N74, O2-Zn3-N17 e O1-Zn3-N10] posúen valores dentro do

rango 146-163°, menores do valor de 180° esperado para unha pirámide de base cadrada. Os valores dos ángulos pertencentes ás caras do *pseudo*-cubo Zn-O-Zn atópanse dentro do intervalo 96-102° mentres que os ángulos O-Zn-O posúen valores no intervalo 79.1-82.5°. Estes valores reflicten a distorsión con respecto a unha estrutura cúbica ideal.

Os grupos dansilo colócanse afastados dos restantes aneis aromáticos para minimizar repulsións estéricas entre eles, atopándose os aneis dansilo e fenildiamino dunha mesma molécula de ligando en planos practicamente perpendiculares entre sí, cun ángulo próximo a 85°. Por outro lado, o catión $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ do complexo establece interaccións de enlace de hidróxeno cos átomos de osíxeno pertencentes ó grupo sulfonilo [O101-H04B...O51 1.82(7) Å; O101-H04A...O19 1.91(8) Å; O102-H02A...O51 2.04(7) Å; O102-H02B...O83 1.72(6) Å; O103-H03A...O84 1.81(8) Å] e cunha das moléculas de auga de solvatación [O103-H03B...O104 1.76(8) Å] presentes na cela cristalina. Este feito provoca que os osíxenos dos grupos dansilo queden orientados cara ó catión $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tal como se pode apreciar na Figura 5.18.

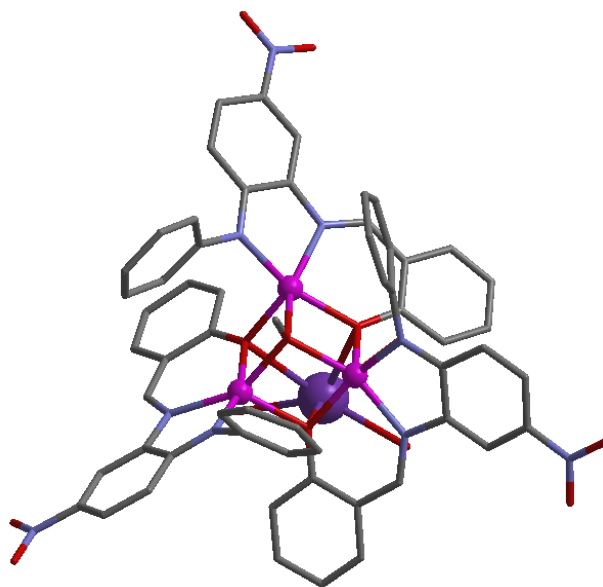


Figura 5.19: Representación en sticks do complexo $\text{K}[\text{Zn}_3(\text{L})_3(\text{OMe})]$ obtido por Garnovskii *et al.*¹⁵

Recentemente, Garnovskii *et al.*¹⁵ teñen publicado a estrutura do complexo tetranuclear $\text{K}[\text{Zn}_3(\text{L})_3(\text{OMe})]$ (Figura 5.19), sendo L o ligando base de Schiff 2-salicilidenamino-4-nitro-N-fenilnilina, tamén derivado de salicilaldehído e cun sistema $[\text{N}_2\text{O}]$ dador.

[Cd₂(SAlDs)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO			
Fórmula molecular	Cd ₂ C ₆₁ H ₇₂ N ₆ O ₁₁ S ₆	Grupo espacial	P-1
Peso molecular	1482.46	Z	2
Sistema cristalino	Triclínico	μ/mm⁻¹	0.857
a/Å	8.7654(13)	Reflexións medidas	17473
b/Å	12.5139(19)	Reflexións independentes (R_{int})	7016 (0.0533)
c/Å	16.216(2)	Datos/Restricións/Parámetros	7016/0/418
α/°	92.087(3)	Índices R_w finais [I>2σ(I)]	R₁ = 0.0465
β/°	96.528(3)		wR₂ = 0.0864
γ/°	101.086(3)	Índices R_w (tódolos datos)	R₁ = 0.1000
Volume /Å³	1731.1(4)		wR₂ = 0.1043
Temperatura/K	293(2)	Residuos/e.Å⁻³	0.684, -0.761

Táboa 5.25: Datos cristalográficos do complexo [Cd₂(SAlDs)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO.

O complexo é un dímero neutro de Cd(II) constituído por dúas moléculas de ligando bidesprotonado [SAlDs]²⁻ que coordinan a dous ións metálicos, cada un dos cales completa a súa esfera de coordinación con dúas moléculas de dimetilsulfóxido. Adicionalmente a molécula de complexo aparece solvatada por unha molécula de acetona. As moléculas de ligando compórtanse neste complexo como tridentadas e dianiónicas, empregando o sistema doador [N₂O] para coordinarse ós dous átomos de cadmio mediante o establecemento de pontes μ₂-oxo a través do átomo de osíxeno fenólico (Figura 5.20).

Cada ión Cd(II) posúe un entorno de coordinación [N₂O₄] que da lugar a unha xeometría octaédrica distorsionada. O plano ecuatorial está constituído polo átomo de nitróxeno imínico (N10), o nitróxeno sulfonamídico (N17) e o osíxeno fenólico (O2) dunha unidade de ligando bidesprotonada, ocupando a cuarta posición o átomo de osíxeno fenólico da segunda unidade de ligando. As posicións axiais están ocupadas polos átomos de osíxeno (O40 e O44) de dúas moléculas de dimetilsulfóxido.

Este xeito de coordinación orixina a formación de aneis quelato estabilizantes de cinco [Cd1-N10-C11-C16-N17] e de seis membros [Cd1-N10-C9-C8-C3-O2] por cada molécula de ligando coordinada. Estes aneis son esencialmente planos (rms= 0.1184 Å e 0.2027 Å, respectivamente), sendo o ángulo interplanar de 22.3°, o que reflexa a distorsión da xeometría con respecto á ideal. O establecemento de pontes μ₂-oxo da lugar a un metalociclo adicional de catro membros formado polos ións cadmio(II) e os átomos de osíxeno fenólicos [Cd1-O2-Cd1'-O2'].

A distancia intermetálica Cd...Cd no dímero, próxima a 3.5 Å, é superior á suma dos radios de van der Waals correspondentes ós átomos de cadmio (3.2 Å),^{12, 13} sendo isto indicativo de que non existen interaccións intermetálicas.

[Cd₂(SAID_s)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO			
Cd1-O2'	2.214(3)	O2-C3	1.330(5)
Cd1-O2	2.311(3)	C9-N10	1.285(6)
Cd1-N10	2.322(4)	O40-S41B	1.510(2)
Cd1-N17	2.270(4)	O44-S45A	1.472(4)
Cd1-O40	2.351(4)	S18-O19	1.430(4)
Cd1-O44	2.372(4)		
O2-Cd1-N10	78.77(13)	S41B-O40-Cd1	163.8(9)
N17-Cd1-N10	71.78(14)	O40-Cd1-O44	174.65(15)
O2-Cd1-O2'	78.99(12)	S45A-O44-Cd1	142.7(3)
Cd1-O2-Cd1'	101.01(12)	O19-S18-N17	106.6(2)

Táboa 5.26: Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) no complexo [Cd₂(SAID_s)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO.

As distancias Cd1-N10 (2.322(4) Å), Cd1-N17 (2.270(4) Å), Cd1-O2 (2.311(3) Å) e Cd1-O2' (2.214(3) Å) concordan cos valores atopados noutros complexos dímeros de cadmio(II) derivados de ligandos [N₂O] dadores.¹⁹ A diferenza entre os valores das distancias ecuatoriais (Cd1-O2 e Cd1-O2') indican que as dúas pontes μ₂-oxo son asimétricas, sendo máis curtas as distancias entre o ión metálico e o átomo de osíxeno fenólico da molécula de ligando veciña (Cd1-O2' e Cd1'-O2). As distancias axiais Cd1-O40 (2.351(4) Å) e Cd1-O44 (2.372(4) Å) posúen valores da orde dos esperados para estes enlaces.¹⁹

Os ángulos de enlace formados polos átomos doadores dos ligandos e os centros metálicos dan idea da distorsión da xeometría octaédrica ideal no complexo. No plano ecuatorial, os ángulos O2-Cd1-N10, N17-Cd1-N10 e O2-Cd1-O2' presentan valores que varían no intervalo 71-79°, mentres que o ángulo axial O40-Cd1-O44 é próximo a 175°. Por outro lado, os ángulos S41B-O40-Cd1 (163.8(9)°) e S45A-O44-Cd1 (142.7(3)°) formados entre cada molécula de dimetilsulfóxido e o ión Cd(II) ó que se coordinan, presentan valores moi diferentes entre sí, que se desvían notablemente do ángulo ideal de 120° para un átomo de osíxeno con hibridación sp².

Cabe destacar que, no complexo [Cd₂(SAID_s)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO, os aneis fenol e fenildiamino do ligando non adoptan unha disposición coplanar como sucedía nos outros complexos estruturalmente caracterizados con este ligando. O ángulo

formado entre os citados aneis C3-C8/C11-C16 é de 43.4° sendo este valor semellante ó que presentaba o ligando libre H₂SAIDs. Sen embargo, a disposición do grupo dansilo é semellante á adoptada nos anteriores complexos, formando os aneis aromáticos deste grupo un ángulo de 70.4° con respecto ó anel fenildiamino.

Neste complexo de cadmio(II) non se observan interaccións de enlace de hidróxeno significativas, a pesar da presenza de moléculas de disolvente na cela cristalina. A ordenación das moléculas de complexo no empacamento cristalino está determinado principalmente polas repulsións estéricas entre os grupos dansilo voluminosos.

5.2.2.3. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos complexos metálicos realizáronse empregando pastillas de KBr. As bandas máis significativas obtidas dos espectros dos ligandos H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs e dos seus complexos derivados recóllense nas Táboas 5.27, 5.28 e 5.29 respectivamente. Na Figura 5.21 amósase, a modo de exemplo, o espectro IV do complexo Cd₂(GAIDs)₂·4H₂O. As bandas asignáronse segundo a bibliografía consultada⁴ e a experiencia previa.^{5, 20}

Composto	OH/ NH	C=N + C-N	(SO ₂) _{AS}	(SO ₂) _S
H ₂ SAIDs	3221 m	1616 m, 1567 m	1338 m	1164 f
Mn(SAIDs)·2.5H ₂ O	3430 m/-	1608 m, 1561 m	1335 m	1153 m
Fe(SAIDs)·3H ₂ O	3447 m/-	1606 f, 1570 m	1342 d	1148 m
Co(SAIDs)·2.5H ₂ O	3441 m/-	1609 f, 1542 m	1303 m	1151 m
Ni(SAIDs)·3H ₂ O	3448 m/-	1610 f, 1561 m	1341 d	1152 m
Cu(SAIDs)·4H ₂ O	3449 m/-	1609 f, 1572 m	1327 m	1150 m
Ag ₂ (SAIDs)·3H ₂ O·0.5CH ₃ CN	3450 m/-	1618 f, 1561 m	1341 m	1144 m
[Zn(H ₂ O) ₆][Zn ₃ (SAIDs) ₃ (O)]	3447 m/-	1611 f, 1562 m	1341 d	1154 f
[Cd ₂ (SAIDs) ₂ ·4H ₂ O]	3449 m/-	1609 f, 1561 m	1335 d	1154 f
Sn(SAIDs)·2H ₂ O	3449 m/-	1611 f, 1572 m	1337 f	1165 f
Pb(SAIDs)·4.5H ₂ O	3447 m/-	1599 f, 1563 m	1341 m	1152 m

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 5.27: Bandas de vibración (ν , cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂SAIDs.

Composto	OH/ NH	C=N + C–N	(SO ₂) _{AS}	(SO ₂) _S
H ₂ RAIDs	3409 m/3284 m	1629 f, 1590 m	1327 m	1163 m
Mn(RAIDs)·3H ₂ O	3393 m/-	1614 m, 1587 m	1329 m	1146 m
Fe(RAIDs)·3H ₂ O	3411 m/-	1590 f, 1570 m	1306 m	1122 f
Co(RAIDs)·H ₂ O	3408 m/-	1609 f, 1589 f	1331 m	1122 f
Ni(RAIDs)·3H ₂ O	3417 m/-	1607 m, 1574 m	1339 d	1121 f
Cu(RAIDs)·3H ₂ O	3435 m/-	1603 f, 1589 f	1307 m	1122 f
Ag ₂ (RAIDs)·3H ₂ O	3453 m/-	1621 m, 1589 m	1304 d	1163 m
Zn(RAIDs)·3H ₂ O	3430 m/-	1609 f, 1589 f	1333 m	1122 f
Cd ₂ (RAIDs) ₂ ·4H ₂ O	3425 m/-	1607 f, 1587 f	1338 m	1173 f
Sn(RAIDs)·3H ₂ O	3427 m/-	1608 f, 1587 f	1329 m	1167 f
Pb(RAIDs)·3H ₂ O	3447 m/-	1610 f, 1586 f	1302 m	1119 f

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 5.28: Bandas de vibración (**v**, cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂RAIDs.

Composto	OH/ NH	C=N + C–N	(SO ₂) _{AS}	(SO ₂) _S
H ₂ GAIDs	3431 m/3283 m	1616 m, 1578 m	1331 m	1161 f
Mn(GAIDs)·4H ₂ O	3420 m/-	1603 m, 1587 m	1300 m	1148 m
Fe(GAIDs)·3.5H ₂ O	3428 m/-	1601 m, 1587 m	1298 m	1151 m
Co(GAIDs)·4H ₂ O	3413 m/-	1614 m, 1588 f	1298 m	1151 m
Ni(GAIDs)·4H ₂ O	3377 f/-	1613 m, 1588 m	1295 m	1150 m
Cu(GAIDs)·3.5H ₂ O	3448 m, 3365 m/-	1611 m, 1587 m	1298 m	1163 m
Ag ₂ (GAIDs)·2CH ₃ CN	3418 m/-	1641 m, 1582 m	1332 m	1145 m
Zn(GAIDs)·3.5H ₂ O	3441 m/-	1609 m, 1589 m	1299 m	1153 m
Cd ₂ (GAIDs) ₂ ·4H ₂ O	3435 m/-	1607 m, 1587 m	1300 m	1148 f
Sn(GAIDs)·4H ₂ O	3427 m/-	1614 d, 1585 d	1310 d	1146 m
Pb(GAIDs)·3.5H ₂ O	3448 f/-	1612 f, 1586 f	1319 m	1155 m

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 5.29: Bandas de vibración (**v**, cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂GAIDs.

Do estudo comparativo entre os espectros infravermello dos ligandos libres e os seus correspondentes complexos metálicos, podemos destacar:

- En tódolos espectros dos complexos metálicos obsérvase unha banda ó redor dos 3400 cm⁻¹, correspondente ó modo de vibración $\nu(\text{OH})$, que engloba tanto á banda asignable ó grupo OH fenólico do compartimento externo dos ligandos H₂RAIDs e H₂GAIDs, como á asignable ás moléculas de auga de solvatación ou coordinación presentes nos complexos, confirmándose así os resultados obtidos na análise elemental.

- A desaparición da banda asignable ó grupo NH sulfonamídico, que nos ligandos libres aparecía en torno a 3250 cm^{-1} , podería ser indicativa de que o ligando se coordina ós ións metálicos a través do átomo de nitróxeno sulfonamídico na súa forma desprotonada.

- O desprazamento xeral das bandas correspondentes ós modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{N}+\text{C}-\text{N})$, a frecuencias menores, confirma que a coordinación ós ións metálicos se produce a través dos átomos de nitróxeno imínico e sulfonamídico, tal como se comprobou nos complexos estudados mediante difracción de raios X.

- A coordinación ós centros metálicos por parte dos átomos de nitróxeno sulfonamídicos desprotonados producen un desprazamento e unha variación na intensidade das bandas asignables ós modos de vibración asimétrico e simétrico do grupo sulfonilo $\nu(\text{SO}_2)$. En xeral, os desprazamentos en ámbalas dúas bandas prodúcense a números de onda menores.

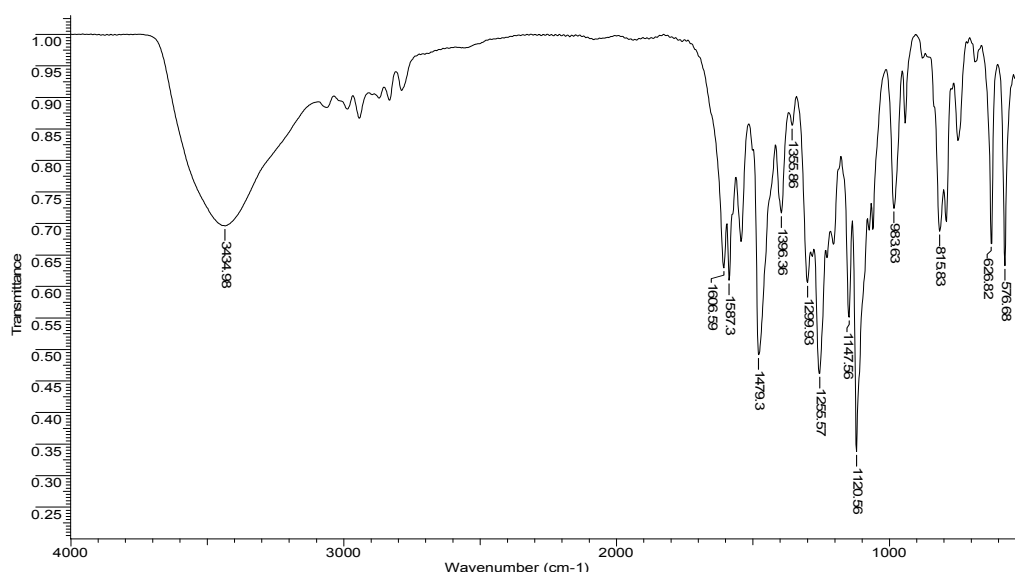


Figura 5.21: Espectro infravermello do complexo $\text{Cd}_2(\text{GAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5.2.2.4. Medidas de momentos magnéticos

Os momentos magnéticos dos complexos metálicos derivados dos tres ligandos dansilados asimétricos foron medidos a temperatura ambiente. Na Táboa 5.30 indícanse os valores medidos para os complexos paramagnéticos.

Complexo	μ_{exp} (M. B.)	Complexo	μ_{exp} (M. B.)	Complexo	μ_{exp} (M. B.)
Mn(SAIDs)·2.5H ₂ O	5.0	Mn(RAIDs)·3H ₂ O	5.8	Mn(GAIDs)·4H ₂ O	5.3
Fe(SAIDs)·3H ₂ O	4.8	Fe(RAIDs)·3H ₂ O	4.6	Fe(GAIDs)·3.5H ₂ O	4.7
Co(SAIDs)·2.5H ₂ O	3.7	Co(RAIDs)·H ₂ O	3.7	Co(GAIDs)·4H ₂ O	3.8
Ni(SAIDs)·3H ₂ O	3.5	Ni(RAIDs)·3H ₂ O	3.4	Ni(GAIDs)·4H ₂ O	3.5
Cu(SAIDs)·4H ₂ O	1.8	Cu(RAIDs)·3H ₂ O	1.9	Cu(GAIDs)·3.5H ₂ O	2.0

Táboa 5.30: Momentos magnéticos dos complexos derivados de H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs.

Os complexos paramagnéticos presentan en xeral valores de momento magnético normais en sistemas paramagnéticos de alto spin²¹ cos ións metálicos en estado de oxidación 2+, o que confirma a estequiometría do tipo ML e, polo tanto, o carácter dianiónico dos ligandos nestes complexos.

Os valores próximos a cero que se obtiveron para os complexos de Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) son os esperados para sistemas diamagnéticos.

5.2.2.5. Medidas de conductividade molar

As medidas de conductividade molar dos complexos metálicos derivados dos tres ligandos asimétricos H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs realizáronse empregando acetona como disolvente. Os valores obtidos corresponden a complexos non electrolitos xa que se atopan dentro do intervalo 7.8-47.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Estes resultados confirman que nos complexos as cargas dos ións metálicos foron neutralizadas polos ligandos dianiónicos, tal como indicaron as restantes técnicas de caracterización.

5.2.2.6. Espectrometría de masas

Os complexos derivados do ligando H₂SAIDs caracterizáronse mediante a técnica FAB, agás os complexos Cu(SAIDs)·4H₂O, Ag₂(SAIDs)·3H₂O·0.5CH₃CN e [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAIDs)₃(O)] caracterizados pola técnica ESI+. Os complexos cos ligandos H₂RAIDs e H₂GAIDs foron caracterizados mediante a técnica ESI+. Nas Táboas 5.31, 5.32 e 5.33 recóllense os sinais máis significativos observados nos espectros dos complexos. Na Figura 5.22 amósase, a modo de exemplo, o espectro ESI+ do complexo Pb(GAIDs)·3.5H₂O.

A presenza dos sinais correspondentes ás especies [ML]⁺ para tódolos complexos confirma a coordinación dos diferentes ligandos ós ións metálicos. Nalgúns dos complexos caracterizados por FAB estes sinais obsérvanse como pico base do

Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados

espectro. Por outro lado, nos espectros dos complexos de Ag(I) aparecem as sinais do ión molecular $[M_2L]^+$, o cal corrobora as estequiometrías propostas a partir dos datos analíticos.

Complexo	m/z $[M]^+$, I %
Mn(SAIDs)·2.5H ₂ O	498.0 $[ML]^+$, 62%; 997.1 $[M_2L_2]^+$, 20%
Fe(SAIDs)·3H ₂ O	498.9 $[ML]^+$, 10%; 514.0 $[ML+16]$, 20%; 1015.0 $[M_2L_2+16]^+$, 10%
Co(SAIDs)·2.5H ₂ O	502.0 $[ML]^+$, 29%; 1005.1 $[M_2L_2]^+$, 10%
Ni(SAIDs)·3H ₂ O	501.0 $[ML]^+$, 10%; 1003.1 $[M_2L_2]^+$, 2%
Cu(SAIDs)·4H ₂ O	507.1 $[ML+H]^+$; 1015.1 $[M_2L_2+H]^+$
Ag ₂ (SAIDs)·3H ₂ O·0.5CH ₃ CN	551.2 $[ML+H]^+$; 659.0 $[M_2L+2H]^+$
[Zn(H ₂ O) ₆][Zn ₃ (SAIDs) ₃ (O)]	683.3 $[[ML]·[M(H_2O)_6]+H]^+$; 1088.3 $[M_3L_2+H]^+$; 1256.3 $[[M_3L_2]·[M(H_2O)_6]+H]^+$
[Cd ₂ (SAIDs) ₂ ·4H ₂ O]	557.0 $[ML]^+$, 100%; 1112.1 $[M_2L_2]^+$, 52%
Sn(SAIDs)·2H ₂ O	562.3 $[ML]^+$, 100%; 1120.4 $[M_2L_2]^+$, 12%
Pb(SAIDs)·4.5H ₂ O	652.1 $[ML]^+$, 26%; 1301.0 $[M_2L_2]^+$, 3%

Táboa 5.31: Sinais dos espectros FAB/ESI+ dos complexos derivados de H₂SAIDs.

Complexo	m/z $[M]^+$
Mn(RAIDs)·3H ₂ O	514.1 $[ML+H]^+$
Fe(RAIDs)·3H ₂ O	515.2 $[ML+H]^+$; 593.2 $[M_2L+Na]^+$; 976.2 $[ML_2+H]^+$
Co(RAIDs)·H ₂ O	518.2 $[ML+H]^+$; 1038.2 $[M_2L_2+H]^+$; 1555.3 $[M_3L_3+H]^+$
Ni(RAIDs)·3H ₂ O	518.2 $[ML+H]^+$; 1039.2 $[M_2L_2+2H]^+$
Cu(RAIDs)·3H ₂ O	524.2 $[ML+H]^+$; 584.0 $[M_2L+H]^+$; 1047.0 $[M_2L_2+H]^+$
Ag ₂ (RAIDs)·3H ₂ O	564.3 $[ML+H]^+$; 686.2 $[M_2L+14]^+$; 1146.0 $[M_2L_2+H]^+$
Zn(RAIDs)·3H ₂ O	524.2 $[ML+H]^+$; 1047.2 $[M_2L_2+H]^+$; 1574.1 $[M_3L_3+H]^+$
Cd ₂ (RAIDs) ₂ ·4H ₂ O	574.1 $[ML+2H]^+$; 1035.1 $[M_2L_2+2H]^+$; 1144.8 $[M_2L_2+H]^+$
Sn(RAIDs)·3H ₂ O	576.1 $[ML+H]^+$
Pb(RAIDs)·3H ₂ O	668.2 $[ML+H]^+$; 1334.9 $[M_2L_2+H]^+$

Táboa 5.32: Sinais dos espectros ESI+ dos complexos derivados de H₂RAIDs.

Complexo	m/z [M] ⁺
Mn(GAlDs)·4H ₂ O	515.2 [ML+H] ⁺
Fe(GAlDs)·3.5H ₂ O	515.2 [ML+H] ⁺ ; 977.1 [ML ₂ +2H] ⁺
Co(GAlDs)·4H ₂ O	518.2 [ML+H] ⁺
Ni(GAlDs)·4H ₂ O	518.2 [ML+H] ⁺ ; 1036.2 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Cu(GAlDs)·3.5H ₂ O	523.0 [ML+H] ⁺
Ag ₂ (GAlDs)·2CH ₃ CN	568.4 [ML+H] ⁺ ; 697.6 [M ₂ L+Na] ⁺ ; 1352.2 [M ₄ L ₂ +2H] ⁺
Zn(GAlDs)·3.5H ₂ O	524.2 [ML+H] ⁺ ; 1049.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺ ; 1573.6 [M ₃ L ₃ +H] ⁺
Cd ₂ (GAlDs) ₂ ·4H ₂ O	571.2 [ML+H] ⁺ ; 1032.1 [ML ₂ +H] ⁺
Sn(GAlDs)·4H ₂ O	600.4 [ML+Na] ⁺ ; 720.5 [M ₂ L+H] ⁺
Pb(GAlDs)·3.5H ₂ O	668.2 [ML+H] ⁺ ; 1333.1 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Táboa 5.33: Sinais dos espectros ESI⁺ dos complexos derivados de H₂GAlDs.

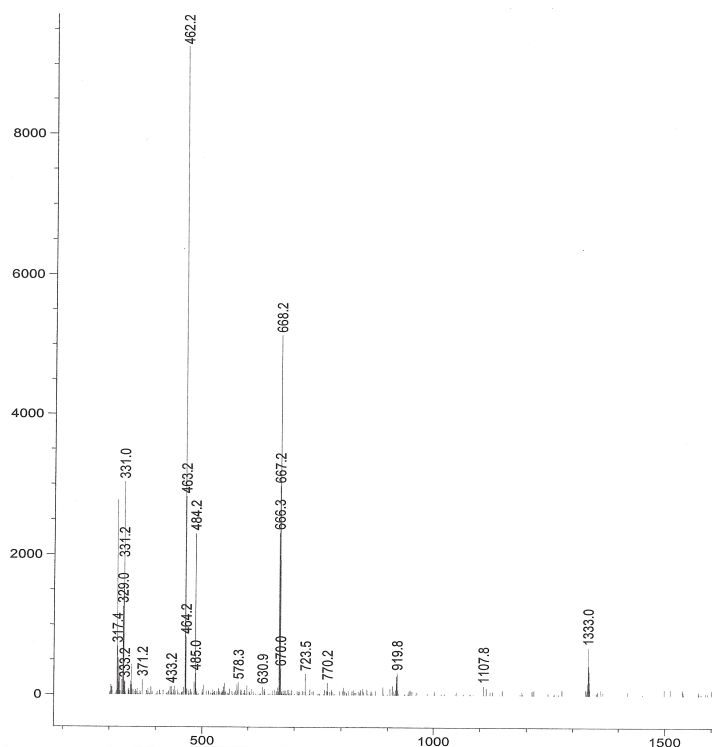


Figura 5.22: Espectro de masas ESI⁺ do complexo Pb(GAlDs)·3.5H₂O.

No espectro ESI⁺ de [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAID_s)₃(O)] non se chegou a detectar o ión molecular pero puidéronse observar fragmentos inferiores que confirman a natureza deste composto. O espectro do complexo dímero [Cd₂(SAID_s)₂·4H₂O], estudado mediante difracción de raios X (apartado 5.2.2.2), presenta o sinal correspondente á

especie $[M_2L_2]^+$, indicando que a natureza dímica deste complexo se mantén en disolución. Na maioría dos espectros dos restantes complexos aparecen sinais correspondentes ás especies $[M_2L_2]^+$, $[M_3L_3]^+$ ou fragmentos derivados. Sen embargo, a baixa intensidade que presentan algunhas destas sinais, e a falta de estruturas cristalinas que apoién estes resultados, debemos considerar como máis probable que a maioría destas sinais proveñan de procesos de asociación molecular en estado gaseoso.

5.2.2.7. Espectroscopia de RMN de 1H

Os complexos diamagnéticos derivados de H_2SAIDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs caracterizáronse mediante RMN de 1H . Tódolos espectros rexistráronse a temperatura ambiente empregando $DMSO-d_6$ como disolvente. Para a correcta asignación dos sinais foron realizados os experimentos bidimensionais COSY.

5.2.2.7.1. Complexos derivados de H_2SAIDs

Na Figura 5.23 amósase a superposición das zonas aromáticas dos espectros do ligando libre H_2SAIDs e dos complexos metálicos de prata(I), cinc(II), cadmio(II) e chumbo(II), así como a correspondente asignación dos sinais. No caso do complexo $Sn(SAIDs) \cdot 2H_2O$, o espectro obtido parece indicar que este se descompón en $DMSO-d_6$ ó aparecer sinais correspondentes ó ligando libre. A baixa solubilidade deste complexo noutros disolventes deuterados imposibilitou a súa caracterización mediante esta técnica.

O estudo comparativo entre os espectros do ligando libre e dos complexos diamagnéticos lévanos a destacar os seguintes feitos:

- A desaparición nos espectros dos complexos de $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Pb(II)$ dos sinais correspondentes ós protóns dos grupos OH fenólico (H_1) e NH sulfonamídico (H_2), que no ligando libre aparecen a 11.7 e 10.1 ppm respectivamente, pon de manifesto que o ligando se coordina ós ións metálicos na súa forma bidesprotonada $[SAIDs]^{2-}$. En cambio, no complexo de $Ag(I)$ obsérvase un sinal ancho en torno a 11 ppm correspondente ó protón do grupo hidroxilo, o que podería ser indicativo de que o complexo desmetalouse parcialmente en disolución durante o rexistro do experimento.

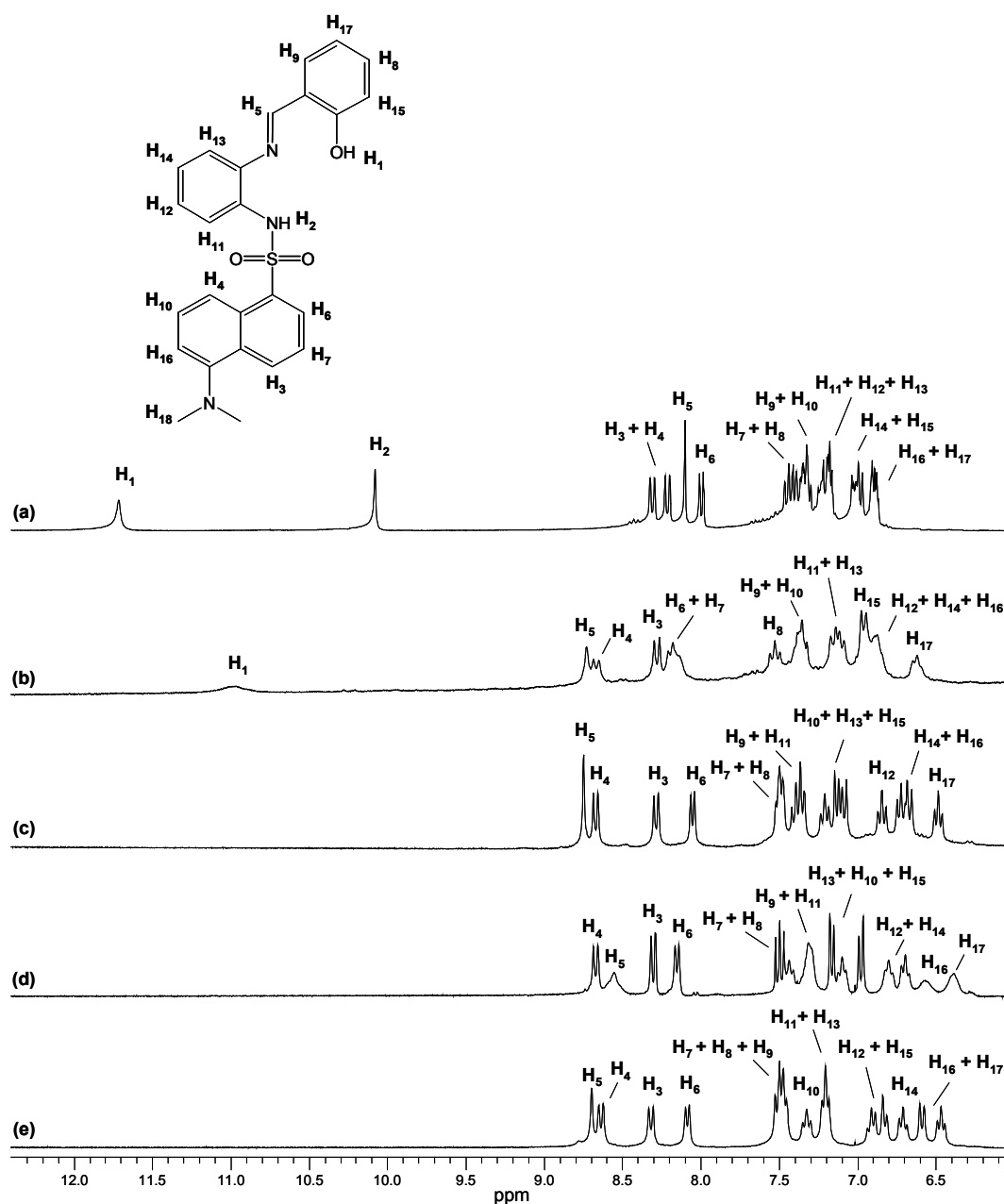


Figura 5.23: Superposición da rexión aromática do espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) do ligando H_2SAID s **(a)** e dos complexos $\text{Ag}_2(\text{SAID})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ **(b)**, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_3(\text{SAID})_3(\text{O})]$ **(c)**, $[\text{Cd}_2(\text{SAID})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(d)** e $\text{Pb}(\text{SAID}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ **(e)**.

$\text{Ag}_2(\text{SAID})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$: δ 10.99 (s ancho, OH), 8.73 (s, 1H), 8.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.23-8.10 (m, 2H), 7.58-7.48 (m, 2H), 7.43-7.30 (m, 2H), 7.15 (d,

$J = 8.1$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.91-6.83 (m, 1H), 6.70-6.57 (m, 1H), 2.76 (s, 6H) ppm.

[Zn(H₂O)₆][Zn₃(SALDs)₃(O)]: δ 8.75 (s, 1H), 8.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.54-7.46 (m, 2H), 7.41 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.21 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.85 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.73 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.49 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.78 (s, 6H) ppm.

[Cd₂(SALDs)₂·4H₂O]: δ 8.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J_1 = 7.9$ Hz, $J_2 = 7.2$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.36-7.25 (m, 2H), 7.16 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.80 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 6.69 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.64-6.47 (m, 1H), 6.47-6.29 (m, 1H), 2.80 (s, 6H) ppm.

Pb(SALDs)·4.5H₂O: δ 8.70 (s, 1H), 8.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.55-7.43 (m, 3H), 7.37-7.28 (m, 1H), 7.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 6.97-6.87 (m, 1H), 6.83 (d, $J = 7.89$ Hz, 1H), 6.71 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.47 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 2.81 (s, 6H) ppm.

- O protón imínico (H₅) experimenta un desapantallamento en tódolos complexos como resultado da coordinación do nitróxeno imínico ós centros metálicos. No grupo dansilo, os protóns aromáticos máis afectados pola coordinación son o protón H₄, que da lugar a un dobrete desprazado a campo baixo, e o protón H₁₆ que se despraza a campo alto. A causa destes desprazamentos podería residir na diferente disposición que adopta o sistema aromático do dansilo nos complexos metálicos con respecto á adoptada no ligando libre H₂SALDs. Este feito foi confirmado nalgúns dos complexos derivados deste ligando, mediante a técnica de difracción de raios X. Os protóns H₆ e H₁₀ tamén se ven afectados pola formación dos complexos aínda que en menor medida.

- O protón H₁₁ pertencente ó anel fenildiamino tamén se desapantalla lixeiramente, debido a que se atopa nas proximidades do dansilo, véndose afectado polo cambio de disposición deste grupo voluminoso nos complexos, mentres que os protóns H₁₂ e H₁₄ se desprazan a campo alto. Os protóns do anel fenólico tamén experimentan lixeiros desprazamentos con respecto ó ligando libre, sendo o protón H₁₇ o máis apantallado.

- Os protóns dos grupos metilo, que aparecen a 2.73 ppm no ligando libre, apenas se ven afectados pola coordinación, observándose en tódolos complexos en torno a 2.8 ppm.

5.2.2.7.2. Complexos derivados de H₂RAIDs

A superposición das rexións aromáticas dos espectros correspondentes ó ligando H₂RAIDs e ós complexos metálicos de cinc(II), cadmio(II) e chumbo(II) amósase na Figura 5.24. A menor solubilidade do complexo de Ag(I) en DMSO-d₆ dificultou a súa caracterización, observándose un gran ensanchamento dos sinais. No espectro do complexo de Sn(II) observouse unha mestura de sinais correspondentes ó complexo e ó ligando libre, do que se deduce que este complexo é pouco estable en disolución, experimentando un proceso de desmetalación.

A partir da comparación realizada entre os espectros do ligando H₂RAIDs e dos seus complexos diamagnéticos derivados podemos destacar:

- A desaparición dos sinais correspondentes ós protóns do grupo hidroxilo (H₁) e do grupo NH sulfonamídico (H₂) nos espectros dos complexos confirma que o ligando se comporta como bidesprotonado dando lugar a complexos neutros. O protón H₃ do grupo hidroxilo máis afastado do sistema coordinativo da lugar a un singlete ancho arredor de 9.7 ppm nos complexos de Zn(II) e Pb(II), aparecendo este sinal lixeiramente desprazado a campo alto en comparación co sinal no ligando libre (10.0 ppm). No espectro do complexo de cadmio(II) non se chega a observar este sinal probablemente debido ó intercambio do protón co deuterio.

- A coordinación a través do nitróxeno imínico da lugar a un desapantallamento do protón imínico (H₇) en tódolos complexos. O protón H₅ no grupo dansilo tamén se desapantalla, probablemente debido ó cambio de disposición que experimenta o grupo dansilo cando o ligando se coordina ós ións metálicos. Os restantes protóns pertencentes a este grupo apenas se ven afectados pola coordinación.

- Os protóns aromáticos dos aneis fenildiamino e fenólico tamén experimentan desprazamento con respecto ó ligando libre: o protón H₁₀ desprázase a campo baixo mentres que os restantes protóns do anel fenildiamino (H₁₁, H₁₂, H₁₅) e os protóns próximos ós grupos hidroxilo do anel fenólico (H₁₆ e H₁₇) desprázanse a campo alto.

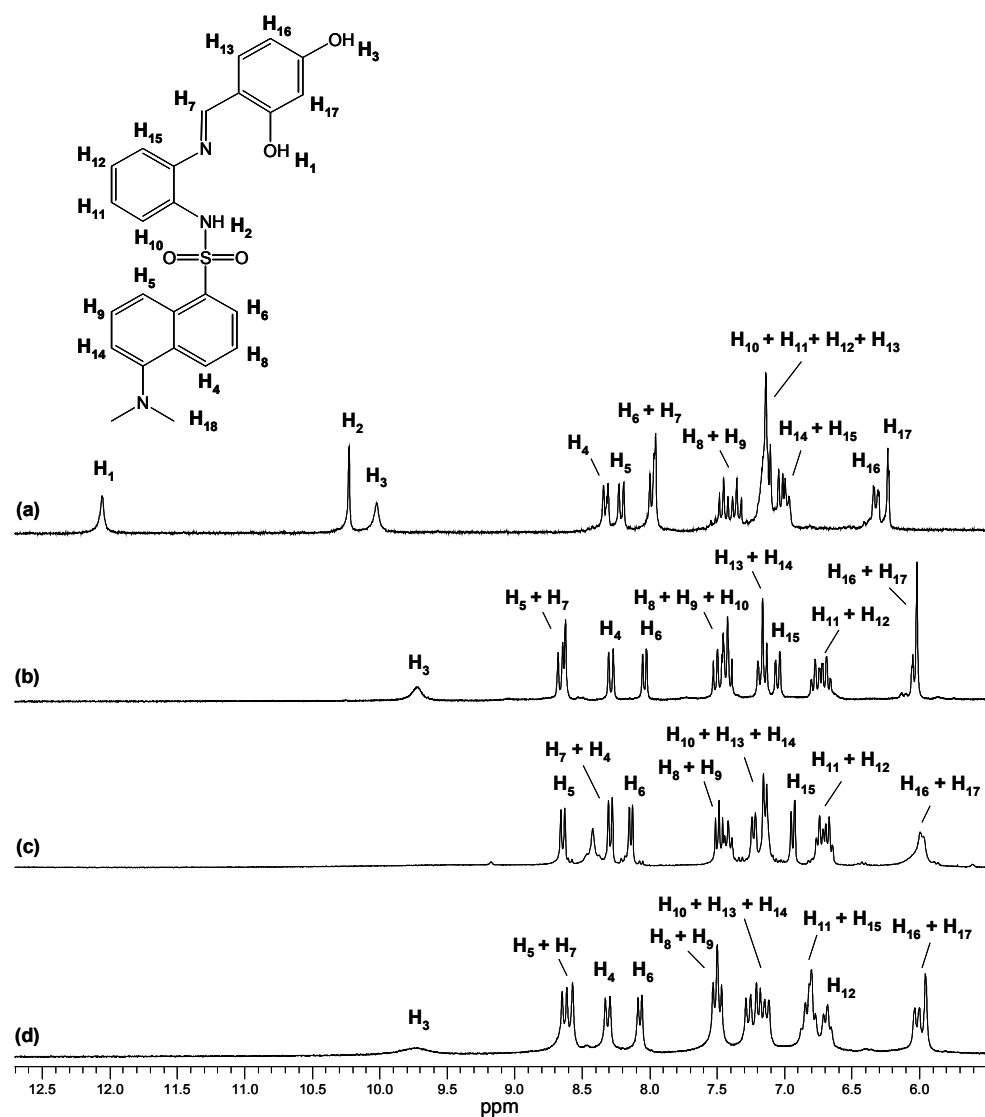


Figura 5.24: Superposición das rexións aromáticas dos espectros de RMN de ^1H (DMSO-d_6) do ligando $\text{H}_2\text{RAID}s$ (a) e dos complexos $\text{Zn(RAID)s}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Cd}_2(\text{RAID}s)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c) e $\text{Pb(RAID)s}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (d).

$\text{Zn(RAID)s}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: δ 9.72 (s, 1H, OH), 8.66 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 8.62 (s, 1H), 8.28 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 8.03 (d, 1H, $J = 6.99$ Hz), 7.56-7.39 (m, 3H), 7.16 (t, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.05 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 6.77 (td, 1H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz), 6.69 (td, 1H, $J_1 = 7.4$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz), 6.05 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz), 6.02 (s, 1H), 2.78 (s, 6H) ppm.

Cd₂(RAID_s)₂·4H₂O: δ 8.67 (d, 1H, J= 8.1 Hz), 8.38 (s, 1H), 8.29 (d, 1H, J= 8.0 Hz), 8.13 (d, 1H, J= 7.1 Hz), 7.58-7.35 (m, 2H), 7.30-7.02 (m, 3H), 6.94 (d, 1H, J= 7.4 Hz), 6.81-6.57 (m, 2H), 6.12-5.80 (m, 2H), 2.79 (s, 6H) ppm.

Pb(RAID_s)₂·3H₂O: δ 9.72 (s, 1H, OH), 8.63 (d, 1H, J= 8.6 Hz), 8.57 (s, 1H), 8.31 (d, 1H, J= 8.3 Hz), 8.07 (d, 1H, J= 7.1 Hz), 7.50 (t, 2H, J= 7.9 Hz), 7.27 (d, 1H, J= 8.7 Hz), 7.19 (d, 1H, J= 7.5 Hz), 7.13 (d, 1H, J= 7.8 Hz), 6.93-6.74 (m, 2H), 6.68 (t, 1H, J= 7.3 Hz), 6.02 (d, 1H, J= 8.6 Hz), 5.96 (s, 1H), 2.80 (s, 6H) ppm.

5.2.2.7.3. Complexos derivados de H₂GAID_s

Na Figura 5.25 obsérvase a superposición das zonas aromáticas dos espectros de RMN de ¹H correspondentes ó ligando libre H₂GAID_s e ós complexos metálicos neutros de Zn(II), Cd(II) e Pb(II), seguida da correspondente asignación de sinais. O complexo de Ag(I) presentou baixa solubilidade en DMSO-d₆, dando lugar a un ensanchamento nas sinais do espectro que fixo imposible a súa caracterización por RMN de ¹H. Por outra banda, a mestura de sinais no espectro do complexo de Sn(II), correspondentes ó complexo e ó ligando libre, levounos a concluír que o complexo de estaño experimenta un proceso de desmetalación en disolución.

Da comparación entre os espectros do ligando H₂GAID_s e dos seus complexos diamagnéticos dedúcese o seguinte:

- O carácter bidesprotonado do ligando [GAID_s]²⁻ nos complexos metálicos confirmouse pola desaparición dos singletes que aparecían a 11.0 e 9.0 ppm no ligando libre, correspondentes ós protóns do grupo OH (H₁) e ó grupo NH sulfonamídico (H₃), respectivamente. O protón do restante grupo hidroxilo (H₂), aparece como un singlete que experimenta un considerable apantallamento nos complexos de cinc(II) e chumbo(II). Este desprazamento a campo alto podería deberse ó establecemento de enlaces de hidróxeno en disolución. No espectro correspondente ó complexo de Cd(II) o sinal deste hidroxilo aparece lixeiramente desprazado a campo baixo.

- O protón imínico (H₆) desprázase en tódolos complexos a campo baixo debido á coordinación do nitróxeno imínico ó centro metálico.

- No grupo dansilo, o protón H₅ atópase desapantallado posiblemente como consecuencia do cambio conformacional deste grupo voluminoso ó formarse os complexos, tal como observou nos espectros dos complexos derivados de H₂SAID_s e H₂RAID_s. O sinal asignable ó protón H₁₄ desprázase a campo alto nos tres complexos, mentres que os protóns H₇ e H₉ experimentan un desapantallamento nos complexos de Cd(II) e Pb(II), respectivamente.

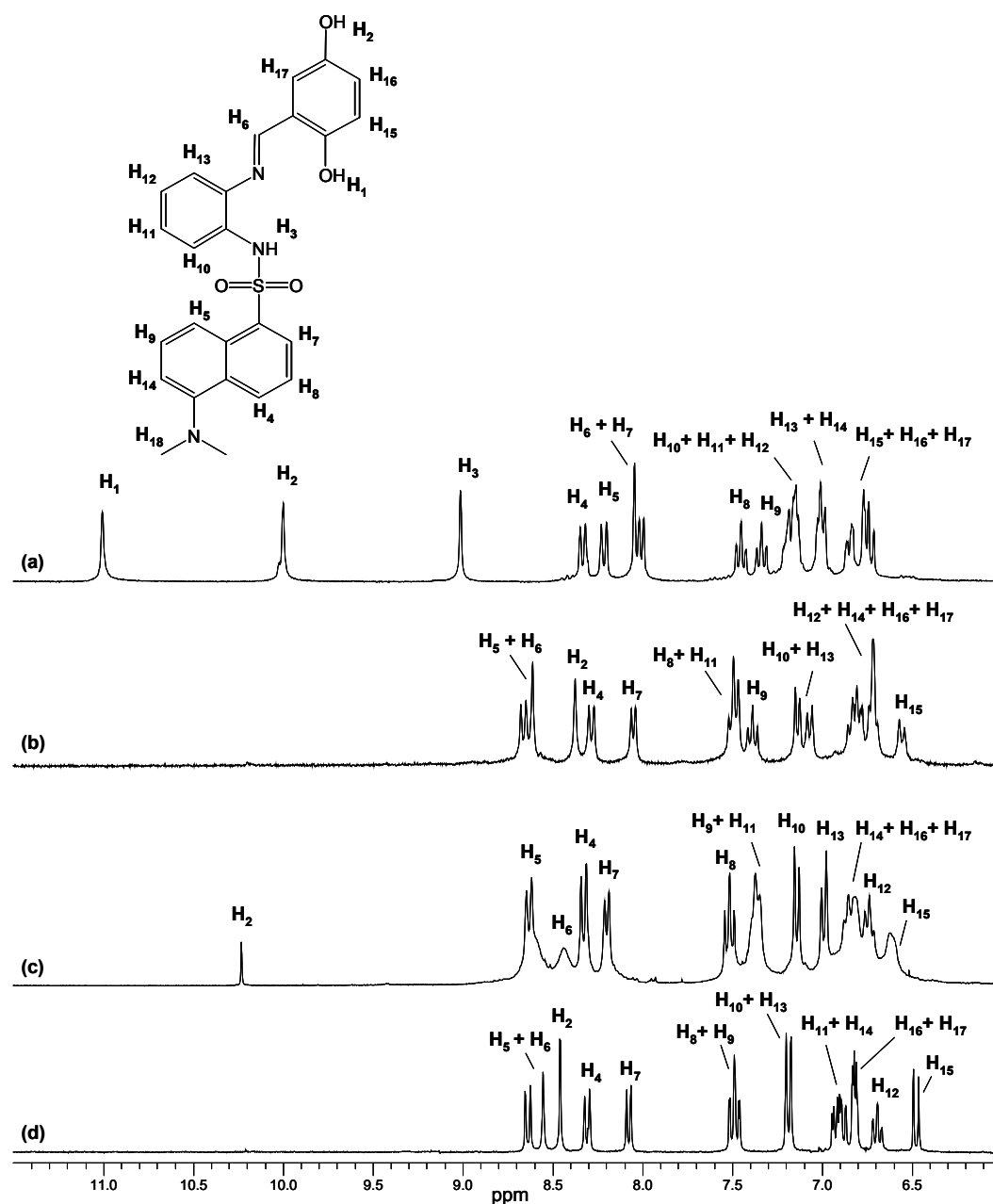


Figura 5.25: Superposición das rexións aromáticas dos espectros de RMN de 1H ($DMSO-d_6$) do ligando H_2GAlDs (a) e dos complexos $Zn(GAlDs) \cdot 3.5H_2O$ (b), $Cd_2(GAlDs)_2 \cdot 4H_2O$ (c) e $Pb(GAlDs) \cdot 3.5H_2O$ (d).

Zn(GAIDs)·3.5H₂O : δ 8.65 (d, J = 8.86 Hz, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.64-7.43 (m, 2H), 7.39 (t, J = 7.98 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.88-6.67 (m, 4H), 6.56 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 2.78 (s, 6H) ppm.

Cd₂(GAIDs)₂·4H₂O: δ 10.23 (s, 1H), 8.63 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 8.44 (sa, 1H), 8.33 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.20 (d, 1H, J = 7.0 Hz), 7.52 (t, 1H, J = 7.9 Hz), 7.44-7.31 (m, 2H), 7.14 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 6.99 (d, 1H, J = 8.04 Hz), 6.94-6.78 (m, 3H), 6.74 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 6.61 (sa, 1H), 2.78 (s, 6H) ppm.

Pb(GAIDs)·3.5H₂O: δ 8.64 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.08 (dd, J = 1.0, 7.3 Hz, 1H), 7.53-7.44 (m, 2H), 7.19 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.95-6.86 (m, 2H), 6.85-6.79 (m, 2H), 6.69 (td, J₁ = 7.9 Hz, J₂ = 1.3 Hz, 1H), 6.48 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 2.80 (s, 6H) ppm.

- Os protóns do anel fenildiamino tamén dan lugar a sinais desprazados en xeral a campo alto con respecto ós característicos do ligando libre. No anel fenólico os sinais asignables os protóns H₁₆ e H₁₇ aparecen lixeiramente desapantallados, mentres que o protón H₁₅ desprázase a campo alto en tódolos complexos.

5.2.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs

- ♦ A partir dos ligandos base de Schiff [N₂O] dadores H₂SAIDs, H₂RAIDs e H₂GAIDs sintetizáronse e caracterizáronse os complexos neutros derivados de ións metálicos divalentes (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn e Pb) e monovalentes (Ag), actuando os ligandos na súa forma bidesprotonada. Os complexos de metais divalentes, exceptuando os derivados de Cd(II), responden a fórmulas estequiométricas ML·nH₂O, mentres que para os complexos de prata(I) obtivéronse fórmulas do tipo M₂L·nH₂O. O complexo de cadmio(II) derivado de H₂SAIDs presenta unha formulación Cd₂L₂·4H₂O dacordo coa estrutura cristalina que presenta no estado sólido. Isto nos leva a propor unha estrutura dímica semellante para os complexos de Cd(II) derivados dos ligandos H₂RAIDs e H₂GAIDs.
- ♦ A técnica de difracción de raios X de monocristal permitiunos estudar as estruturas cristalinas dos complexos monómeros de níquel(II) [Ni(SAIDs)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O e [Ni(SAIDs)(ADs)], do complexo monómero de cobre(II) [Cu(SAIDs)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃, do complexo tetranuclear [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAIDs)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O e do complexo dímico [Cd₂(SAIDs)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO. En tódolos casos o ligando

bidesprotonado compórtase como tridentado $[N_2O]$, coordinándose ós centros metálicos a través do átomo de osíxeno fenólico, do nitróxeno imínico e do nitróxeno sulfonamídico.

- ♦ O complexo $[Ni(SAIDs) \cdot 3H_2O] \cdot H_2O \cdot (CH_2CH_3)_2O$ posúe xeometría octaédrica distorsionada debido á coordinación adicional de tres moléculas de auga. O complexo $[Ni(SAIDs)(ADs)]$ posúe xeometría plano-cadrada distorsionada que acada coa coordinación a unha molécula de amina dansilada ADs. Esta molécula de amina procede dun proceso de hidrólise do enlace imino en disolución.
- ♦ O complexo de cobre(II), $[Cu(SAIDs)((CH_3)_2SO)] \cdot CHCl_3$, acada unha xeometría plano-cadrada distorsionada a través da coordinación dunha molécula de dimetilsulfóxido.
- ♦ O complexo de cinc(II), $[Zn(H_2O)_6][Zn_3(SAIDs)_3(O)] \cdot 2CH_3CN \cdot 3H_2O$, está constituído por un catión $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ e unha entidade aniónica $[Zn_3(L)_3(O)]^{2-}$ con xeometría de coordinación piramidal de base cadrada distorsionada. O comportamento por parte dos osíxenos fenólicos como pontes bidentadas e a coordinación adicional dun ión oxo O^{2-} que ponteja ós tres centros metálicos aportando dúas cargas negativas ó complexo, permite a formación dun *core* trinuclear Zn_3O_4 con disposición *pseudo*-cúbica.
- ♦ No complexo dímero de cadmio, $[Cd_2(SAIDs)_2((CH_3)_2SO)_4] \cdot (CH_3)_2CO$, a xeometría de coordinación é octaédrica distorsionada, atopándose dúas moléculas de dimetilsulfóxido nas posicións axiais de coordinación e actuando os osíxenos fenólicos como ponte μ_2 entre os dous centros metálicos.
- ♦ A pesar de que non se puideron estudar as estruturas cristalinas dos complexos derivados dos ligandos dihidroxibenciliden, H_2RAIDs e H_2GAIDs , os resultados obtidos na súa caracterización parecen indicar que a maioría dos complexos de metais divalentes posúen unha estrutura monómera similar á que presentan os complexos de níquel(II) e cobre(II) derivados de H_2SAIDs . A excepción pode residir nos complexos de Zn(II) e Cd(II) que, mediante o establecemento de pontes μ_2 -oxo, poderían dar lugar a complexos dímeros ou de maior nuclearidade.

5.3. Síntese e caracterización dos complexos metálicos derivados de $H_2ItAIDs$ e H_2TAIDs

Os complexos metálicos neutros derivados dos ligandos simétricos $[N_4]$ dadores $H_2ItAIDs$ e H_2TAIDs obtivéronse por síntese electroquímica.

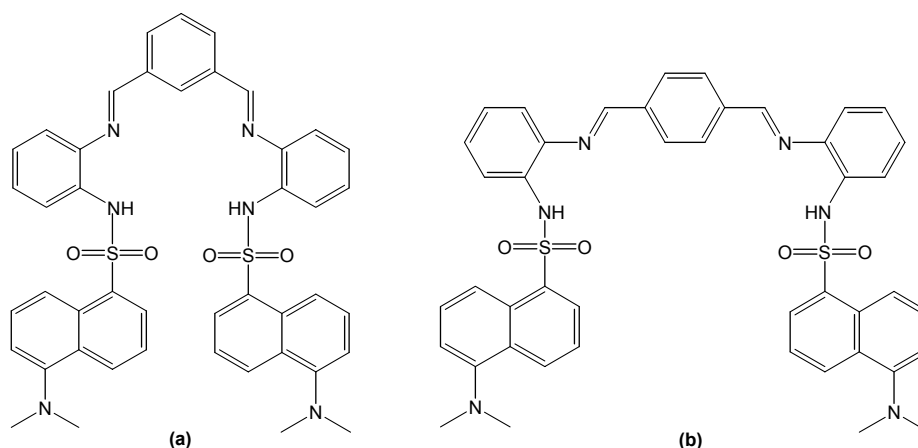


Figura 5.26: Ligandos $H_2ItAIDs$ (a) e H_2TAIDs (b).

5.3.1. Síntese electroquímica dos complexos metálicos

Mediante un procedemento electroquímico sintetizáronse os complexos neutros de $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Sn(II)$ e $Pb(II)$. Tódolos complexos metálicos foron illados con alta pureza e rendemento agás os complexos de $Sn(II)$, xa que as técnicas de caracterización non permitiron confirmar a súa formación.

Antes de proceder coas sínteses dos complexos, disolveuse o ligando correspondente en acetonitrilo con quecemento, debido á pouca solubilidade que presentan ámbolos dous ligandos a temperatura ambiente neste disolvente. Durante o tempo de síntese aplicouse burbulleo continuo de N_2 na cela electroquímica. Traballouse en tódolos casos con intensidade de corrente de 10 mA, empregando valores de potencial comprendidos no intervalo 15-25 V.

As condicións experimentais nas que se sintetizaron os complexos derivados de ámbolos dous ligandos recóllense nas Táboas 5.34 e 5.35.

Metal	H ₂ ItAIDs (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.4	52
Fe	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	49
Co	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	60
Ni	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	61
Cu	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	65
Ag	0.1	acetonitrilo	10	0.69	1.0	62
Zn	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.4	59
Cd	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	65
Sn	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	-
Pb	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	58

Táboa 5.34: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos con H₂ItAIDs.

Metal	H ₂ TAIDs (g)	Disolvente	I (mA)	t (h)	Ef (mol F ⁻¹)	R %
Mn	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	90
Fe	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	40
Co	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	50
Ni	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.4	70
Cu	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	70
Ag	0.1	acetonitrilo	10	0.69	1.0	30
Zn	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	60
Cd	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.4	45
Sn	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	-
Pb	0.1	acetonitrilo	10	0.69	0.5	85

Táboa 5.35: Condicións experimentais da síntese electroquímica dos complexos con H₂TAIDs.

A síntese dos complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II), proporcionou eficiencias electrónicas da cela próximas a 0.5 mol·F⁻¹. Os complexos de Ag(I) presentan un valor de eficiencia de cela próxima a 1 mol·F⁻¹, implicando que se xera un electrón por cada átomo metálico. Os posibles mecanismos de reacción nestes complexos correspóndense ós propostos anteriormente para os complexos derivados de ligandos asimétricos (apartado 5.2.1).

Os valores obtidos son indicativos de que por síntese electroquímica é posible a desprotonación dos ligandos e a formación de complexos de metais divalentes con fórmula estequiométrica ML, ou de metais monovalentes con posibles estequiometría M(HL) ou M₂(L), en función do grao de desprotonación do ligando.

5.3.2. Caracterización dos complexos derivados de $H_2ItAlDs$ e H_2TAIDs

Unha vez illados os complexos metálicos derivados dos ligandos simétricos $H_2ItAlDs$ e H_2TAIDs , estes foron caracterizados mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución. Todas elas confirmaron a formación e pureza de tódolos complexos metálicos sintetizados excepto dos de $Sn(II)$.

A continuación sinalaremos as propiedades físicas máis significativas destes complexos e comentaremos os resultados obtidos na caracterización dos mesmos.

5.3.2.1. Análise elemental e propiedades físicas

Os resultados analíticos e as estequiometrías propostas para os complexos metálicos derivados de $H_2ItAlDs$ e H_2TAIDs recóllense nas Táboas 5.36 e 5.37, respectivamente.

Estes datos indican que os complexos dos metais divalentes responden a estequiometrías do tipo ML , mentres que os complexos de $Ag(I)$ dan lugar a estequiometrías M_2L . Ademais tódalas análises indican a existencia nos complexos de moléculas de auga de solvatación ou coordinación.

Destes resultados podemos concluír que se formaron os complexos neutros mediante a bidesprotonación dos ligandos, obténdose compostos mononucleares cos metais divalentes e compostos dinucleares coa prata(I). As fórmulas propostas confirmáronse cos resultados obtidos nas restantes técnicas de caracterización.

Complexo	% C	% H	% N	% S
$Mn(ItAlDs) \cdot H_2O$	63.0 (62.0)	4.9 (4.7)	10.1 (9.9)	7.4 (7.5)
$Fe(ItAlDs) \cdot 2H_2O$	59.9 (60.6)	4.7 (4.8)	9.8 (9.6)	7.1 (7.4)
$Co(ItAlDs) \cdot 2H_2O$	60.9 (60.4)	4.6 (4.8)	9.6 (9.6)	7.4 (7.3)
$Ni(ItAlDs) \cdot 3H_2O$	58.3 (59.2)	4.7 (4.9)	9.2 (9.4)	7.4 (7.2)
$Cu(ItAlDs) \cdot 4H_2O$	56.1 (57.7)	4.9 (5.0)	8.8 (9.2)	7.1 (7.0)
$Ag_2(ItAlDs) \cdot 2H_2O$	51.7 (51.2)	4.1 (4.1)	8.3 (8.1)	6.5 (6.2)
$Zn(ItAlDs) \cdot 3H_2O$	58.6 (58.8)	4.7 (4.9)	9.3 (9.4)	7.5 (7.1)
$Cd(ItAlDs) \cdot 2H_2O$	56.9 (56.9)	4.4 (4.5)	9.0 (9.1)	6.9 (6.9)
$Pb(ItAlDs) \cdot 4H_2O$	47.6 (49.9)	4.2 (4.3)	7.7 (7.9)	6.4 (6.1)

% Experimental (% teórico)

Táboa 5.36: Datos de análise elemental dos complexos derivados de $H_2ItAlDs$.

Complexo	% C	% H	% N	% S
Mn(TAlDs)·3H ₂ O	58.6 (59.5)	4.8 (5.0)	9.2 (9.5)	7.6 (7.2)
Fe(TAlDs)·4H ₂ O	58.1 (58.2)	4.9 (5.1)	9.0 (9.3)	6.9 (7.1)
Co(TAlDs)·4H ₂ O	58.1 (58.0)	4.9 (5.0)	9.1 (9.2)	6.8 (7.0)
Ni(TAlDs)·2H ₂ O	59.5 (60.4)	4.8 (4.8)	9.7 (9.6)	7.0 (7.3)
Cu(TAlDs)·3.5H ₂ O	58.4 (58.3)	5.2 (5.0)	9.4 (9.3)	7.4 (7.1)
Ag ₂ (TAlDs)·3H ₂ O	48.9 (50.3)	4.2 (4.2)	7.8 (8.0)	6.0 (6.1)
Zn(TAlDs)·3H ₂ O	57.5 (58.8)	4.7 (4.9)	9.4 (9.4)	6.8 (7.1)
Cd(TAlDs)·3.5H ₂ O	54.0 (55.3)	4.9 (4.7)	8.7 (8.8)	6.9 (6.7)
Pb(TAlDs)·4H ₂ O	50.6 (49.9)	4.1 (4.3)	7.8 (7.9)	6.0 (6.1)

% Experimental (% teórico)

Táboa 5.37: Datos de análise elemental dos complexos derivados de H₂TAlDs.

Nas Táboas 5.38 e 5.39 recóllense algunhas das características dos complexos neutros derivados dos ligandos H₂ItAlDs e H₂TAlDs. Os complexos derivados destes ligandos son sólidos poeirentos que posúen altos puntos de fusión, por riba dos 300 °C. Estes compostos son estables á luz e ó aire, presentando en xeral cores amarelas, laranxas ou marróns excepto o complexo Cu(ItAlDs)·4H₂O, de cor verde.

Estes complexos son pouco solubles, a temperatura ambiente, na maioría dos disolventes empregados como acetonitrilo, acetona, etanol, éter etílico ou acetato de etilo. Son algo máis solubles en cloroformo, diclorometano e dimetilsulfóxido, mentres que en auga son totalmente insolubles.

Complexo	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor
Mn(ItAlDs)·H ₂ O	MnC ₄₄ H ₄₀ N ₆ O ₅ S ₂	842.8	marrón
Fe(ItAlDs)·2H ₂ O	FeC ₄₄ H ₄₂ N ₆ O ₆ S ₂	870.7	marrón
Co(ItAlDs)·2H ₂ O	CoC ₄₄ H ₄₂ N ₆ O ₆ S ₂	873.8	marrón
Ni(ItAlDs)·3H ₂ O	NiC ₄₄ H ₄₄ N ₆ O ₇ S ₂	891.6	marrón
Cu(ItAlDs)·4H ₂ O	CuC ₄₄ H ₄₆ N ₆ O ₈ S ₂	914.4	verde
Ag ₂ (ItAlDs)·2H ₂ O	Ag ₂ C ₄₄ H ₄₂ N ₆ O ₆ S ₂	1030.7	laranja
Zn(ItAlDs)·3H ₂ O	ZnC ₄₄ H ₄₄ N ₆ O ₇ S ₂	898.3	laranja
Cd(ItAlDs)·2H ₂ O	CdC ₄₄ H ₄₂ N ₆ O ₆ S ₂	927.3	amarela
Pb(ItAlDs)·4H ₂ O	PbC ₄₄ H ₄₆ N ₆ O ₈ S ₂	1058.1	amarela

Táboa 5.38: Características dos complexos derivados de H₂ItAlDs.

Complexo	Fórmula molecular	P _m (g/mol)	Cor
Mn(TAlDs)·3H ₂ O	<i>MnC₄₄H₄₄N₆O₇S₂</i>	887.8	marrón
Fe(TAlDs)·4H ₂ O	<i>FeC₄₄H₄₆N₆O₈S₂</i>	906.7	marrón
Co(TAlDs)·4H ₂ O	<i>CoC₄₄H₄₆N₆O₈S₂</i>	909.8	marrón
Ni(TAlDs)·2H ₂ O	<i>NiC₄₄H₄₂N₆O₆S₂</i>	873.6	marrón
Cu(TAlDs)·3.5H ₂ O	<i>CuC₄₄H₄₅N₆O_{7.5}S₂</i>	905.4	marrón
Ag ₂ (TAlDs)·3H ₂ O	<i>Ag₂C₄₄H₄₄N₆O₇S₂</i>	1048.7	marrón
Zn(TAlDs)·3H ₂ O	<i>ZnC₄₄H₄₄N₆O₇S₂</i>	898.3	laranja
Cd(TAlDs)·3.5H ₂ O	<i>CdC₄₄H₄₅N₆O_{7.5}S₂</i>	954.3	laranja
Pb(TAlDs)·4H ₂ O	<i>PbC₄₄H₄₆N₆O₈S₂</i>	1058.1	amarela

Táboa 5.39: Características dos complexos derivados de H₂TAlDs.

A reducida solubilidade parece ser un factor determinante que dificultou a cristalización dalgúns dos compostos preparados para estudar así as súas estruturas.

5.3.2.2. Espectroscopia Infravermella

Os espectros infravermello dos complexos metálicos rexistráronse con pastillas de KBr. As bandas máis significativas observadas nos espectros do ligando libre e dos complexos derivados recóllense nas Táboas 5.40 e 5.41, respectivamente. Na Figura 5.27 amósase, a modo de exemplo, o espectro infravermello do complexo Cu(ItAlDs)·4H₂O. A asignación das bandas realizouse segundo a bibliografía consultada⁴ e a experiencia previa.^{5, 20}

Do estudio comparativo entre os espectros dos ligandos libres, H₂ItAlDs e H₂TAlDs, e os espectros dos complexos metálicos derivados, podemos salientar:

- A presenza de moléculas de auga de solvatación ou coordinación nos complexos confirmouse pola aparición nos espectros dunha banda en torno a 3400 cm⁻¹.
- As bandas asignables ó grupo NH sulfonamídico, que nos ligandos libres aparecen a 3270 cm⁻¹ e 3250 cm⁻¹ respectivamente, non se observan nos espectros dos correspondentes complexos. Este feito podería ser indicativo da coordinación do ligando ós ións metálicos na súa forma bidesprotonada.
- A coordinación ós centros metálicos produce un desprazamento xeral das bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ a números de onda menores, exceptuando a banda a 1587 cm⁻¹ no ligando H₂ItAlDs que apenas se ve afectada pola coordinación. Este

Complexos metálicos derivados de ligandos dansilados

desprazamento é indicativo de que o ligando se coordina ós ións metálicos a través dos átomos de nitróxeno imínicos e sulfonamídicos.

- As bandas asignables ós modos de vibración asimétrico e simétrico do grupo sulfonilo $\nu(\text{SO}_2)$ aparecen desprazadas a números de onda menores na maioría dos complexos como consecuencia da coordinación.

Composto	OH/ NH	C=N + C-N	(SO ₂) _{AS}	(SO ₂) _S
H ₂ ItAlDs	-/ 3270 m	1626 m, 1587 m	1335 m	1165 f
Mn(ItAlDs)·H ₂ O	3476 m/-	1622 m, 1587 m	1335 m	1165 f
Fe(ItAlDs)·2H ₂ O	3441 m/-	1623 m, 1588 m	1334 m	1163 m
Co(ItAlDs)·2H ₂ O	3443 m/-	1624 m, 1587 m	1333 d	1163 m
Ni(ItAlDs)·3H ₂ O	3431 m/-	1622 m, 1588 f	1333 m	1163 f
Cu(ItAlDs)·4H ₂ O	3441 m/-	1612 m, 1589 m	1331 m	1163 m
Ag ₂ (ItAlDs)·2H ₂ O	3458 m/-	1613 m, 1585 m	1333 d	1167 m
Zn(ItAlDs)·3H ₂ O	3454 m/-	1610 m, 1588 m	1331 d	1163 m
Cd(ItAlDs)·2H ₂ O	3441 m/-	1611 m, 1587 m	1335 d	1163 m
Pb(ItAlDs)·4H ₂ O	3438 m/-	1623 m, 1583 m	1334 m	1161 m

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 5.40: Bandas de vibración (ν , cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂ItAlDs.

Composto	OH/ NH	C=N + C-N	(SO ₂) _{AS}	(SO ₂) _S
H ₂ TAlDs	-/ 3250 m	1619 m, 1587 m	1334 m	1165 f
Mn(TAlDs)·3H ₂ O	3448 m/-	1611 m, 1582 m	1337 m	1163 f
Fe(TAlDs)·4H ₂ O	3422 m/-	1621 m, 1582 m	1329 d	1154 f
Co(TAlDs)·4H ₂ O	3448 m/-	1617 m, 1588 m	1336 m	1165 f
Ni(TAlDs)·2H ₂ O	3449 m/-	1617 f, 1588 m	1336 f	1165 f
Cu(TAlDs)·3.5H ₂ O	3448 m/-	1605 m, 1586 m	1331 d	1163 m
Ag ₂ (TAlDs)·3H ₂ O	3445 m/-	1617 m, 1594 m	1318 m	1098 f
Zn(TAlDs)·3H ₂ O	3442 m/-	1605 m, 1578 m	1337 m	1154 f
Cd(TAlDs)·3.5H ₂ O	3441 m/-	1603 m, 1578 m	1343 f	1156 f
Pb(TAlDs)·4H ₂ O	3449 m/-	1511 m, 1576 m	1333 f	1163 f

[intensidades: **f** (forte), **m** (media), **d** (débil)]

Táboa 5.41: Bandas de vibración (ν , cm⁻¹) máis destacadas nos complexos derivados de H₂TAlDs.

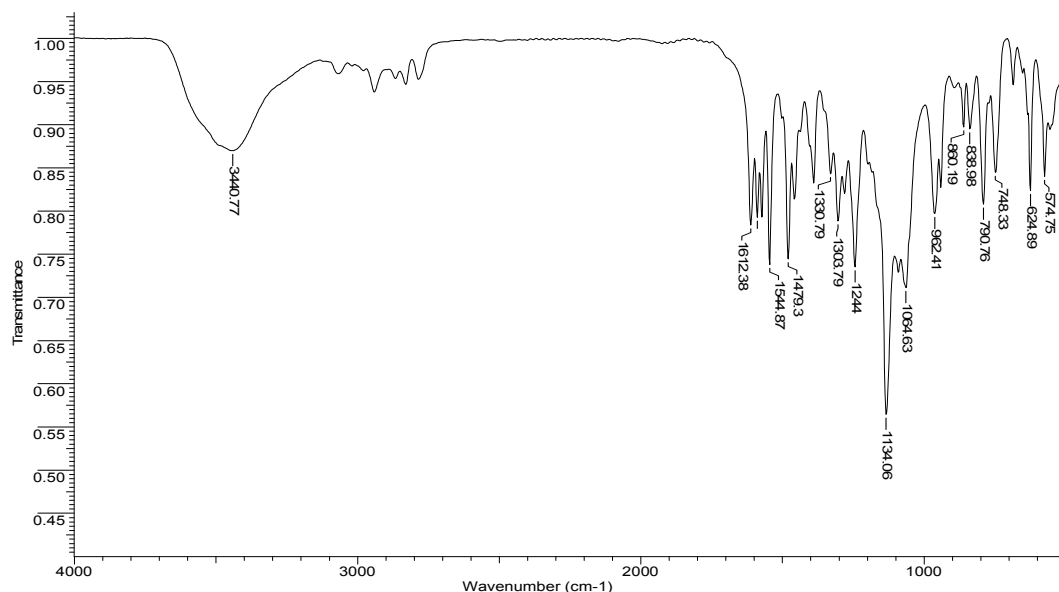


Figura 5.27: Espectro infravermello do complexo Cu(ItAID)s·4H₂O.

Os datos de infravermello dos complexos parecen indicar que os ligandos tetradentados H₂ItAIDs e H₂TAIDs compórtanse como bidesprotonados para formar os complexos neutros, utilizando para a coordinación os átomos de nitróxeno imínicos e sulfonamídicos.

5.3.2.3. Medidas de momentos magnéticos

Os valores dos momentos magnéticos experimentais correspondentes ós complexos paramagnéticos derivados dos ligandos H₂ItAIDs e H₂TAIDs recóllense na Táboa 5.42.

Complexo	μ_{exp} (M. B.)	Complexo	μ_{exp} (M. B.)
Mn(ItAID)s·H ₂ O	5.9	Mn(TAID)s·3H ₂ O	6.0
Fe(ItAID)s·2H ₂ O	5.0	Fe(TAID)s·4H ₂ O	5.2
Co(ItAID)s·2H ₂ O	4.4	Co(TAID)s·4H ₂ O	4.5
Ni(ItAID)s·3H ₂ O	3.7	Ni(TAID)s·2H ₂ O	3.6
Cu(ItAID)s·4H ₂ O	1.9	Cu(TAID)s·3.5H ₂ O	2.0

Táboa 5.42: Momentos magnéticos dos complexos derivados de H₂ItAIDs e H₂TAIDs.

Os valores obtidos a temperatura ambiente para os complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) indican que se trata de sistemas paramagnéticos de alto espín cos

ións metálicos en estado de oxidación 2+.²¹ Estes resultados confirman as estequiometrías para eles propostas mediante a análise elemental e, polo tanto, a coordinación do ligando na súa forma dianiónica.

5.3.2.4. Medidas de conductividade molar

Para realizar as medidas de conductividade molar dos complexos metálicos derivados de H₂ItAlDs e H₂TAlDs utilizouse acetona como disolvente, obténdose valores que varían desde 1.4 ata 65.3 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Estes valores son indicativos de que se trata de compostos non electrolitos, polo que as cargas dos diferentes ións metálicos foron compensadas pola desprotonación dos ligandos.

5.3.2.5. Espectrometría de masas

Os complexos derivados dos ligandos simétricos H₂ItAlDs e H₂TAlDs foron caracterizados mediante a técnica ESI+. Nas Táboas 5.43 e 5.44 indícanse as sinais máis significativas obtidas dos espectros dos complexos. A modo de exemplo, o espectro ESI+ do complexo de Zn(TAlDs)·3H₂O amósase na Figura 5.28.

A formación dos complexos confirmouse coa presenza dos sinais correspondentes ás especies $[\text{ML}+\text{H}]^+$ en tódolos espectros. Por outro lado, nos espectros dos complexos de Ag(I) obsérvanse sinais correspondentes a especies $[\text{M}_2\text{L}+\text{H}]^+$, as cales confirman a estequiometría proposta.

Complexo	m/z [M] ⁺
Mn(ItAlDs)·H ₂ O	832.4 [ML+H] ⁺ ; 1612.7 [ML ₂ +H] ⁺ ; 1698.5 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Fe(ItAlDs)·2H ₂ O	835.7 [ML+H] ⁺
Co(ItAlDs)·2H ₂ O	838.1 [ML+H] ⁺
Ni(ItAlDs)·3H ₂ O	837.0 [ML+H] ⁺ ; 1585.0 [ML ₂ -30] ⁺
Cu(ItAlDs)·4H ₂ O	843.2 [ML+H] ⁺ ; 921.2 [M ₂ L+16] ⁺ ; 1624.4 [M ₂ L ₂ -32] ⁺ ; 1887.4 [M ₄ L ₂ +45] ⁺
Ag ₂ (ItAlDs)·2H ₂ O	889.4 [ML+2H] ⁺ ; 995.2 [M ₂ L+H] ⁺ ; 1776.0 [M ₂ L ₂ +H] ⁺
Zn(ItAlDs)·3H ₂ O	845.3 [ML+H] ⁺
Cd(ItAlDs)·2H ₂ O	891.4 [ML+H] ⁺ ; 1674.7 [ML ₂ +2H] ⁺
Pb(ItAlDs)·4H ₂ O	987.4 [ML+H] ⁺ ; 1973.6 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Táboa 5.43: Sinais significativas dos espectros ESI+ dos complexos derivados de H₂ItAlDs.

Complexo	m/z [M] ⁺
Mn(TAlDs)·3H ₂ O	834.0 [ML+H] ⁺
Fe(TAlDs)·4H ₂ O	834.0 [ML+H] ⁺
Co(TAlDs)·4H ₂ O	837.2 [ML+H] ⁺ ; 1637.0 [ML ₂ +Na] ⁺
Ni(TAlDs)·2H ₂ O	837.2 [ML+H] ⁺ ; 1618.9 [ML ₂ +2H] ⁺
Cu(TAlDs)·3.5H ₂ O	843.2 [ML+H] ⁺
Ag ₂ (TAlDs)·3H ₂ O	887.2 [ML+H] ⁺ ; 992.2 [M ₂ L+H] ⁺ ; 1669.0 [ML ₂ +3H] ⁺
Zn(TAlDs)·3H ₂ O	843.0 [ML+H] ⁺ ; 1734.2 [M ₂ L ₂ +2Na] ⁺
Cd(TAlDs)·3.5H ₂ O	894.6 [ML+H] ⁺
Pb(TAlDs)·4H ₂ O	987.1 [ML+H] ⁺ ; 1766.7 [ML ₂ +H] ⁺ ; 1972.8 [M ₂ L ₂ +H] ⁺

Táboa 5.44: Sinais significativas dos espectros ESI⁺ dos complexos derivados de H₂TAlDs.

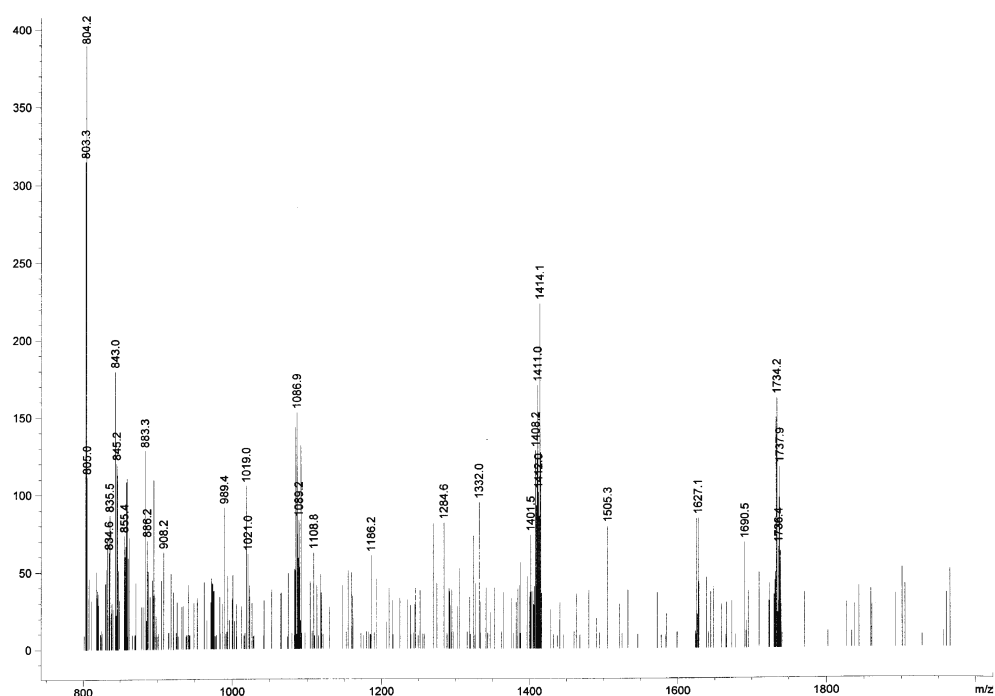


Figura 5.27: Espectro de masas ESI⁺ do complexo Zn(TAlDs)·3H₂O.

Na maioría dos espectros aparecen outras sinais correspondentes ás especies [M₂L₂]⁺ e outros fragmentos de baixa intensidade que probablemente proceden de recombinacións moleculares típicas da técnica no estado gaseoso.

5.3.2.6. Espectroscopia de RMN de ^1H

Rexistráronse os espectros de RMN de ^1H dos complexos diamagnéticos derivados de H_2ItAID s e H_2TAID s a temperatura ambiente utilizando DMSO-d_6 .

A asignación das sinais nos espectros dos complexos de cinc(II), cadmio(II) e chumbo(II) presentou dificultades debido ó considerable ensanchamento das sinais. A modo de exemplo amosamos a superposición do ligando H_2TAID s co espectro do complexo de $\text{Zn}(\text{TAID}s)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

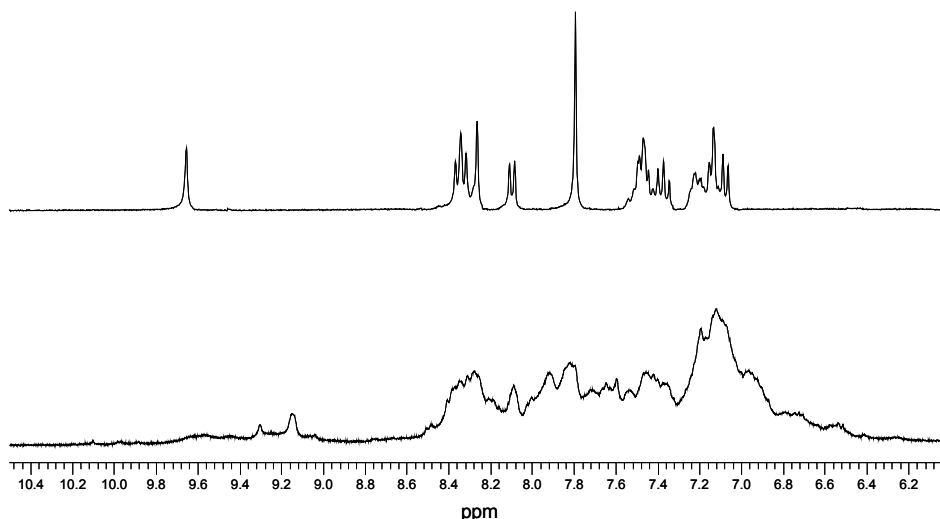


Figura 5.29: Superposición das zonas aromáticas do ligando H_2TAID s e o complexo $\text{Zn}(\text{TAID}s)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Os complexos de Ag(I) son inestables en dimetilsulfóxido deuterado posto que se obtivo un espectro totalmente coincidente co ligando libre. Isto parece indicar que se produce un proceso de desmetalación do complexo en disolución.

5.3.3. Aspectos salientables da química de coordinación de H_2ItAID s e H_2TAID s

- ♦ Os ligandos tetradentados $[\text{N}_4]$ doadores, H_2ItAID s e H_2TAID s, forman complexos neutros de estequiometría ML cos ións metálicos divalentes Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) e Pb(II) . En cambio, os complexos de Ag(I) forman compostos do tipo Ag_2L . Os ligandos coordínanse en tódolos complexos na súa forma bidesprotonada compensando a carga positiva dos ións metálicos.

- ♦ Os complexos de Sn(II) non se puideron estabilizar con ningún destes dous ligandos [N₄] dadores. A causa podería residir na separación existente entre as dúas ramas así como no número de átomos dadores de nitróxeno no ligando, que sería insuficiente para satisfacer as preferencias no índice de coordinación do estaño. Isto dificulta a formación dos complexos de estaño(II) derivados de ámbolos dous ligandos H₂ItAlDs e H₂TAlDs.
- ♦ Tendo en conta que non se obtiveron cristais axeitados para o estudo estrutural dos complexos metálicos mediante a técnica de difracción de raios X e á vista dos resultados obtidos nas restantes técnicas de caracterización, debemos considerar estes compostos como monómeros, mononucleares ou dinucleares no caso da prata(I), nos que a esfera de coordinación dos ións metálicos se completa con moléculas de disolvente.

5.4. Bibliografía

- ¹ a) M. R. Bermejo, A. Castiñeiras, J. C. García-Monteagudo, M. Rey, A. Sousa, M. Watkinson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. L. Beddoes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2935; b) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahía, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1863; c) R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3193; d) M. R. Bermejo, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, A. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3789 e referencias citadas.
- ² F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
- ³ J. Casabó i Gispert, *"Estructura atómica y enlace químico"*, Ed. Reverté, Barcelona, **1996**.
- ⁴ a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; b) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, **1980**.
- ⁵ a) R. M. Pedrido. Tese Doutoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**; b) M. J. Romero. Tese de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.
- ⁶ a) M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2211; b) M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, R. Pedrido, M. Maestro, J. Mahía, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 506; c) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, V. Abad, M. I. Fernández, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3696 e referencias citadas.
- ⁷ E. Prestch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, 2ª. Ed. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, **1998**.
- ⁸ a) L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353; b) F. Luo, J.-M. Zheng, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8448; c) S. Lin, M.-X. Yang, S.-X. Liu, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4793.
- ⁹ a) C. Arici, F. Ercan, R. Kurtaran, O. Atakol, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 812; b) C. González-Arellano, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, F. Sánchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1955; c) M. Isola, F. Balzano, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, G. Uccello Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1363.
- ¹⁰ a) I. Castillo, J. M. Fernández-González, J. L. Gárate-Morales, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 657, 25; b) L. Zhang, L. Liu, D. Jia, G. Xu, K. Yu, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 1306; c) P. Barbazán, R. Carballo, E. M. Vázquez-López, *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, 9, 668.
- ¹¹ A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ¹² A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
- ¹³ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ª Ed., Oxford University Press, México, **1997**, 308.

- ¹⁴ a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. L. Llamas-Saiz, *Chem. Commun.*, **2000**, 795; b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, I. M. Rivas, A. R. Fernández, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4174.
- ¹⁵ A. S. Burlov, Y. V. Koshchienko, K. A. Lyssenko, I. S. Vasilchenko, Y. E. Alexeev, I. G. Borodkina, M. Y. Antipin, A. D. Garnovskii, *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61(1), 85.
- ¹⁶ R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-I. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2684.
- ¹⁷ N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. E. Aliev, S. P. Perlepes, I. P. Gerothanassis, E. Manessi-Zoupa, *Chem. Commun.*, **1998**, 1513.
- ¹⁸ a) M. Mikuriya, N. Tsuru, S. Ikemi, S. Ikenoue, *Chem. Lett.*, 1998, 879; b) M. Döring, M. Ciesielski, O. Walter, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1615; c) G. Xu, L. Liu, L. Zhang, G. Liu, D. Jia, J. Lang, *Struct. Chem.*, **2005**, 16, 431; d) T. Yu, K. Zhang, Y. Zhao, C. Yang, H. Zhang, D. Fan, W. Dong, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 401.
- ¹⁹ a) S. S. Tandon, S. Chander, L. K. Thompson, J. N. Bridson, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 219, 55; b) A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick, N. Chattopadhyay, S. Mitra, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1753; c) W.-X. Cai, Q.-W. Zhang, H. Su, Y.-L. Feng, *Acta Cryst.*, **2006**, E62, m1572; d) N. R. Filipović, A. Bacchi, M. Lazić, G. Pelizzi, S. Radulović, D. M. Sladić, T. R. Todorović, K. K. Anđelković, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11, 47.
- ²⁰ R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, Iria García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 500.
- ²¹ a) O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) Y. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, *Modern Magnetochemistry*, Nauka, St. Petesburg, **1994**, 272.

Capítulo 6

Estudios en disolución

CAPÍTULO 6

Estudos en disolución

A Química é a ciencia que trata de dar conta do *por qué* e do *para qué* na actuación dos sistemas.

Nos anteriores capítulos desta tese tratamos de comprender o comportamento coordinativo de determinados sistemas químicos. Entender *por qué* certos ligandos, fronte a especies aceptoras M^{+n} , dan lugar a unhas determinadas estequiometrías M_xL_y con estruturas particulares como hélices, caixas, ..., etc, e mesmo organizándose en disposicións supramoleculares, resultará fundamental para establecer as súas posibles aplicacións no futuro.

Neste capítulo faremos unha análise de *para qué* poden servir estes sistemas. Abordaremos aspectos relacionados coa posible utilización en disolución, dalgúns dos compostos aquí presentados. En concreto, realizaremos estudos de RMN multinuclear, absorción Uv-Vis e emisión de fluorescencia:

a) Estudaremos o comportamento dalgúns complexos metálicos por RMN multinuclear (^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn , ^{207}Pb) coa intención de ver se é posible establecer pautas que nos axuden a deducir o entorno de coordinación de complexos metálicos para aqueles casos nos que non é posible determinar a súa estrutura por difracción de raios X. Trátase de seleccionar algúns complexos metálicos derivados de Ag(I), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) para algúns dos cales coñecemos a súa estrutura e tentar correlacionala co seu comportamento en disolución.

Trataremos de correlacionar a posición dos sinais co posible índice de coordinación e xeometría do entorno metálico, podendo así predicir a posible estrutura naqueles sistemas nos que non se dispón de datos estruturais. A elaboración dalgunhas táboas con estas correlacións será de utilidade no futuro para poder predicir a posible estrutura do composto, ou cando menos, ser capaces de realizar algunha proposta estrutural.

b) Estudarase a absorción Uv-Visible e a emisión de fluorescencia de dous dos ligandos sintetizados, H_2TsEt e HPCAET , así como o comportamento das súas correspondentes series de complexos metálicos. Os ligandos seleccionados posúen na súa estrutura molecular grupos funcionais aromáticos potencialmente fluoróforos. Ó mesmo tempo a formación dos complexos metálicos podería cambiar drasticamente o comportamento luminescente dos ligandos (anulando ou incrementando dito

comportamento). Estes estudos poderían servir para establecer a posible aplicación dos ligandos como sensores fluorescentes.

6.1. Espectroscopia de RMN multinuclear

Para comprender a posible utilidade dos estudos en disolución e coa intención de ser capaces de predicir a estrutura de complexos metálicos en disolución, leváronse a cabo estudos de RMN multinuclear de ^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn e ^{207}Pb . Estudáronse os espectros de RMN dos complexos metálicos derivados de ligandos tiosemicarbazona [N,S] doadores e dos complexos derivados de ligandos dansilados [N,O] doadores.

Os espectros de RMN multinuclear de ^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn e ^{207}Pb correspondentes ós complexos derivados de tiosemicarbazona (HPCAET, H_2DABEt , H_2TsEt e $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$), así como ós derivados dansilados (H_2SAIDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs) rexistráronse utilizando DMSO- d_6 como disolvente. Os experimentos realizáronse a temperatura ambiente, precisándose unha temperatura maior no caso dos complexos menos solubles. Debemos indicar que para algúns complexos non se obtivo ningún sinal. Isto pode ser atribuído a factores diversos tales como son a baixa solubilidade do composto, a baixa abundancia do isótopo estudado, a temperatura á que se realizou o experimento, o entorno de coordinación e tipo de átomos doadores, ...etc. Algúns destes factores inflúen no tempo de relaxación do experimento e polo tanto, na obtención dun sinal no espectro.

Nas Táboas 6.1 e 6.2 recóllense os desprazamentos químicos obtidos para algúns complexos de prata, cadmio, estaño e chumbo tanto derivados de ligandos tiosemicarbazona como de ligandos dansilados, ordenados por metal e serie, indicando o entorno de coordinación máis probable para cada ión metálico en función do valor observado no espectro. Este entorno pode estar constituído polo sistema de átomos dadores de cada ligando e mesmo por átomos dadores procedentes de moléculas de disolvente (auga ou dimetilsulfóxido). Nalgúns dos casos poderían ser posibles varios entornos ou índices de coordinación, polo que se indica entre paréntese o índice de coordinación maior.

Ademais neste capítulo intentaremos establecer correlacións entre os desprazamentos químicos dos diferentes compostos presentados nesta memoria, así como dos obtidos previamente polo noso grupo de investigación, co entorno coordinativo que presentan algúns deles no estado sólido. Estas correlacións servirannos para realizar propostas sobre o índice de coordinación que poderían presentar estes complexos en disolución. Adicionalmente incluiremos no noso estudo outros exemplos recollidos da bibliografía, tanto para complexos neutros cos ións

metálicos Ag(I), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) como para complexos organometálicos de Sn(IV) e Pb(IV) que, nalgúns ocasións, presenten certas similitudes estruturais cos nosos compostos.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag}/^{113}\text{Cd}/^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb})$ ppm	T(°C)
Ag₄(DABEt)₂·1.5H₂O	NS ₂	3	984.4	25
Cd(PCAET)₂	N ₄ S ₂	6	409.8	25
Cd₂(TsEt)₂·CH₃CN	N ₃ S	4	257.9	25
Cd(DAPDsEt)·4H₂O	N ₄ S	5	216.9	25
Sn(DAPDsEt)·3H₂O	N ₄ SO ₂	7	-599.3	25
Pb₂(TsEt)₂·3H₂O	N ₃ S	4	-236.9	25
Pb(DAPDsEt)·4H₂O	N ₄ S	5	67.8	50

Táboa 6.1: Desprazamentos químicos de RMN multinuclear para algúns dos complexos derivados de ligandos tiosemicarbazonas preparados nesta Tese.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd}/^{119}\text{Sn}/^{207}\text{Pb})$ ppm	T(°C)
Cd₂(SAID_s)₂·4H₂O	N ₂ O ₄	6	74.9	25
Cd₂(GAID_s)₂·4H₂O	N ₂ O ₄	6	78.3	25
Sn(RAID_s)·3H₂O	N ₂ O ₄	6	-599.5, -604.5	25
Pb(SAID_s)·4.5H₂O	N ₂ O ₄ (O)	6 (7)	-624.8	25
Pb(RAID_s)·3H₂O	N ₂ O ₄	6	-487.6	25
Pb(GAID_s)·3.5H₂O	N ₂ O ₄	6	-536.2	25

Táboa 6.2: Desprazamentos químicos de RMN multinuclear para algúns dos complexos derivados de ligandos dansilados preparados nesta Tese.

6.1.1. RMN de ^{109}Ag

O número de estudos realizados mediante a técnica de RMN de ^{109}Ag , tanto para complexos derivados de tiosemicarbazona como de ligandos [N,O] dadores, nos que se evalúe a influencia do número e tipo de átomos dadores presentes na esfera de coordinación do metal é aínda hoxe en día escaso. Tal situación fai imposible, polo de agora, asignar axeitadamente a cada sinal un entorno de coordinación determinado.

O noso grupo de investigación ten iniciado recentemente estudos mediante RMN multinuclear de complexos de Ag(I) derivados de tiosemicarbazona que no estado sólido posúen estrutura tetranuclear *bishelicoidal*.¹⁻⁴ A finalidade é obter información sobre a estrutura que adoptan os citados complexos en disolución.

Dos compostos de prata(I) preparados nesta memoria, só se obtivo sinal para o complexo $\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. A escasa solubilidade do resto dos complexos de Ag(I) fixo que os experimentos resultaran infrutuosos. Neste apartado intentaremos establecer algún tipo de correlación entre os resultados acadados polo noso grupo de investigación e outros compostos de Ag(I) atopados na bibliografía que conteñan átomos dadores de xofre e outros heteroátomos coordinados ó metal. Todos estes datos aparecen recollidos na Táboa 6.3.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	Disolvente	Ref.
$\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	NS_2	3	984.4	DMSO-d_6	(*)
$\text{Ag}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2$	NS_2	3	988.0	DMSO-d_6	1, 2, 4
DmtuAgNO_3	S_2	2	658.0	DMSO-d_6	5
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$	PS_2	3	936.0	DMSO-d_6	6
$[\text{Ag}(\text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{SMe})_2]$, $[\text{Ag}(\text{PhS}(\text{CH}_2)_2\text{SPh})_2]$	S_4	4	1004.0, 944.0	CD_2Cl_2	7
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{pspa})]$	S_2O_2	4	840.8	DMSO-d_6	8
$[\text{Ag}(\text{mtsc})(\text{PPh}_3)]_2$	$\text{P}_2\text{S}_2(\text{O})$	4(5)	1021.0	CD_2Cl_2	9

Táboa 6.3: Desprazamentos químicos dos complexos tiosemicarbazona de prata(I) obtidos polo noso grupo de investigación e na bibliografía. (*) Esta Tese.

Os sinais obtidos para o complexo $\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ derivado dun ligando tetradentado $[\text{N}_2\text{S}_2]$ e para o complexo $\text{Ag}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2$ derivado dun ligando pentadentado $[\text{N}_3\text{S}_2]$ aparecen a desprazamentos químicos semellantes ($\delta = 984.4$ ppm e 988.0 ppm,^{2, 4} respectivamente). Estes valores poden ser asignados a un entorno de coordinación

[NS₂] en ámbolos dous complexos, posto que este é o que posúe cada átomo de prata no estado sólido (Capítulo 4, apartado 4.3.2.2.2).

Na Figura 6.1 amósase a superposición dos espectros correspondentes ós dous complexos tiosemicarbazona de Ag(I).

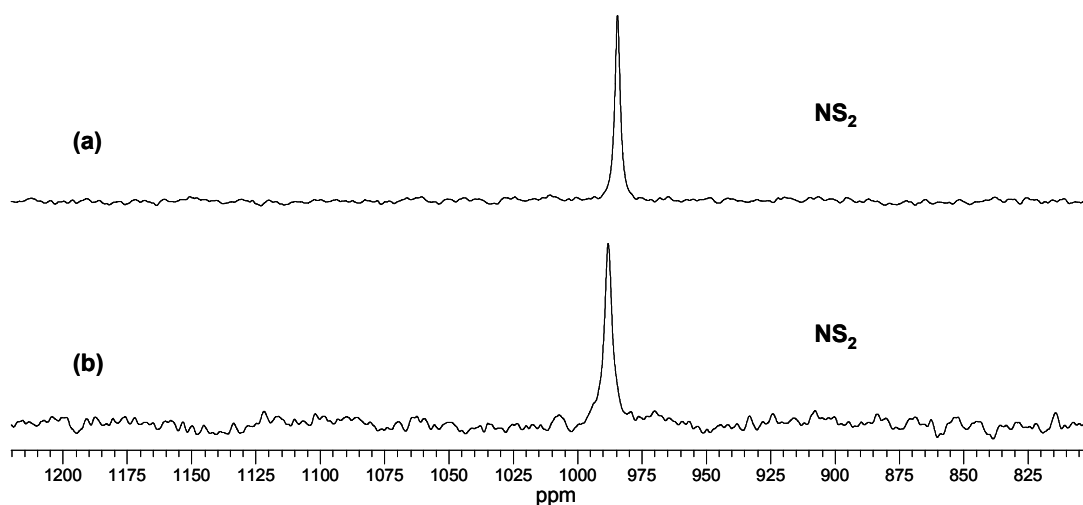


Figura 6.1: Superposición dos espectros de RMN de ¹⁰⁹Ag correspondentes ó complexo tiosemicarbazona preparado nesta Tese Ag₄(DABEt)₂·1.5H₂O **(a)** e o complexo preparado no grupo de investigación Ag₄(L^{Et})₂ **(b)**.

O cambio do átomo de nitróxeno por un átomo de fósforo da lugar a un entorno [PS₂] para o cal se observa un sinal a 936 ppm,⁶ desprazado lixeiramente a campo alto con respecto ó obtido por nós para un entorno [NS₂].

Se comparamos algúns dos compostos con índice de coordinación 4 incluídos na Táboa 6.3, observamos que o núcleo do metal se apantalla cando se substitúen átomos de xofre do sistema [S₄] doador (1004.0 ppm, 944.0 ppm)⁷ por átomos de osíxeno ([S₂O₂] a 840.8 ppm)⁸ ou ben se desapantalla cando estes se intercambian por átomos de fósforo ([P₂S₂] a 1021.0 ppm).⁹ Ademais parece que, en xeral, o aumento no índice de coordinación produce un maior desapantallamento, tal como podemos deducir da comparación entre sinais correspondentes a entornos S₂/NS₂, S₂/S₄ ou PS₂/P₂S₂, aínda que tamén debemos ter en conta que o disolvente empregado inflúe no desprazamento dos sinais.

De todo o exposto, cabe concluír que é preciso máis traballo no futuro cos complexos de prata derivados de tiosemicarbazonas, de xeito que sexamos capaces de establecer algunha correlación entre entorno do metal e posición do sinal mediante RMN de ¹⁰⁹Ag.

6.1.2. RMN de ^{113}Cd

O apantallamento no sinal en RMN de ^{113}Cd varía segundo os átomos doadores na orde $\text{O} > \text{N} > \text{S}$, polo que o desprazamento químico do sinal presentado polos complexos dependerá dos átomos doadores coordinados ó átomo metálico e do índice de coordinación acadado,¹⁰ así como da xeometría de coordinación adoptada.¹¹ Deste xeito, na bibliografía podemos atopar un amplo rango de desprazamentos químicos (~ 1100 ppm) para diferentes complexos de cadmio(II).¹² Tendo en conta que os complexos estudados con anterioridade no noso grupo de investigación máis os presentados nesta memoria posúen índices de coordinación entre 4-7, o rango de desprazamentos químicos que abarcaremos neste apartado será menor.

Na Táboa 6.4 recóllense os datos para os complexos neutros de cadmio(II) preparados nesta Tese para os que se obtivo sinal en RMN de ^{113}Cd , ordenados por índice de coordinación e por entorno coordinativo do ligando.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd})$ ppm	T(°C)
$\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	N_3S	4	257.9	25
$\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N_4S	5	216.9	25
$\text{Cd}(\text{PCAEt})_2$	N_4S_2	6	409.8	25
$[\text{Cd}_2(\text{SAIDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	N_2O_4	6	74.9	25
$\text{Cd}_2(\text{GAIDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	6	78.3	25

Táboa 6.4: Desprazamentos químicos de RMN de ^{113}Cd para os complexos neutros de Cd(II) preparados nesta Tese.

Os complexos derivados dos ligandos tiosemicarbazona tridentados [N_2S] HPCAET e H_2TsEt , así como do ligando pentadentado [N_4S] $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$ posúen valores de desprazamento químico comprendidos no intervalo 210-410 ppm, mentres que os derivados de ligandos [N_2O] dadores dan lugar a sinais en torno a 75 ppm. De xeito xeral, a introdución de átomos máis apantallantes como nitróxeno ou osíxeno e o incremento no índice de coordinación da lugar a un desprazamento do sinal a campo alto.^{10, 12}

Se realizamos unha comparación entre os complexos derivados de tiosemicarbazona, observamos un apantallamento do centro metálico ó cambiar dun sistema [N_3S] ($\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) a un sistema [N_4S] debido á introdución dun átomo de nitróxeno adicional na esfera de coordinación do ión metálico ($\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Sen embargo, ó cambiar do sistema [N_4S] a un sistema [N_4S_2]

dador ($\text{Cd}(\text{PCAET})_2$) semella que o sinal se ve máis afectado polo desapantallamento exercido por parte do átomo de xofre que polo incremento do índice de coordinación, producíndose un considerable desprazamento do sinal a campo baixo. Tendo en conta este efecto, non se podería descartar a coordinación nestes complexos dunha ou dúas moléculas de disolvente.

Os complexos de cadmio derivados dos ligandos H_2SAID s e H_2GAID s dan lugar a sinais a 74.9 e 78.3 ppm, respectivamente. No complexo $\text{Cd}_2(\text{SAID})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o resultado obtido sería consistente cun entorno octaédrico do tipo $[\text{N}_2\text{O}_4]$ polo que é posible que este complexo manteña en disolución a mesma estrutura dímica que no estado sólido (Capítulo 5, apartado 5.2.2.2.4). Dado que o sinal de RMN de ^{113}Cd para o complexo $\text{Cd}_2(\text{GAID})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aparece no mesmo rango, é posible propor para este composto unha estrutura e un entorno coordinativo $[\text{N}_2\text{O}_4]$ semellantes.

6.1.2.1. Complexos de $\text{Cd}(\text{II})$ derivados de ligandos $[\text{N},\text{S}]$ dadores

Na Táboa 6.5 recóllense conxuntamente os desprazamentos químicos obtidos nesta Tese para os complexos neutros de cadmio(II) derivados de tiosemicarbazona, así como os sinais para outros complexos preparados polo noso grupo de investigación máis algúns exemplos atopados na bibliografía. Na Figura 6.2 amósase a superposición dos espectros correspondentes ós complexos tiosemicarbazona de cadmio(II) obtidos nesta Tese e algún dos estudados previamente no noso grupo de investigación.

O valor de 257.9 ppm obtido para o complexo $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ parece indicar un entorno tetracoordinado $[\text{N}_3\text{S}]$, posto que o sinal está máis apantallado que no composto $\text{Cd}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})$ derivado dun ligando $[\text{N}_3\text{S}_2]$ dador (305 ppm)¹³ que contén un átomo de xofre adicional. A hipótese dun entorno $[\text{N}_3\text{S}]$ tamén é consistente cos valores observados noutros compostos tetracoordinados da bibliografía^{14, 15} con sinais máis desapantallados no intervalo 440-460 ppm para entornos do tipo $[\text{N}_2\text{S}_2]$. Isto implicaría que o átomo metálico no complexo $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ está coordinado polo sistema doador $[\text{N}_2\text{S}]$ dunha molécula de ligando e un átomo de nitróxeno dunha segunda molécula de ligando,¹⁶ manténdose probablemente en disolución unha estrutura dímica semellante á que presenta o complexo de chumbo(II), $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Capítulo 4, apartado 4.4.2.2.3).

Na bibliografía aparecen recollidos sinais para complexos de cadmio(II) derivados de tiosemicarbazonas con entornos de coordinación $[\text{N}_4\text{S}_2]$ a 406,¹⁷ 410¹⁸, 420¹⁹ e 447²⁰ ppm. Dada a gran similitude entre estes desprazamentos químicos, cabe esperar que o complexo $\text{Cd}(\text{PCAET})_2$ presente xeometría de coordinación

octaédrica en disolución, a partires dos átomos do sistema [N₂S] doador de dúas moléculas de ligando desprotonado [PCAEt]⁻.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd})$ ppm	Disolvente	Ref.
$\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	N ₃ S	4	257.9	DMSO-d ₆	(*), 16
$[\text{Cd}(\text{SR})_2(\text{N-dador})_2]$	N ₂ S ₂	4	440-460	DMSO-d ₆	14
$\text{Cd}(\text{TSC}^4)_2$	N ₂ S ₂	4	448.0	DMSO-d ₆	15
$\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N ₄ S	5	216.9	DMSO-d ₆	(*)
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})$	N ₃ S ₂	5	305.0	DMSO-d ₆	13
$[\text{CdLH}_4]_2 \cdot 2\text{DMF}$	N ₂ S ₃	5	229.0	DMF-d ₇	24
$[\text{CdL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}^n\text{L}_2]$	N ₂ S ₂ O	5	281.0, 280.0	DMSO-d ₆	12c, 15
$[\text{HB}(3\text{-Bu}^i\text{pz})_3]\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$	N ₃ S ₂	5	253.0	CDCl ₃	23
$\text{Cd}(\text{PCAEt})_2$	N ₄ S ₂	6	409.8	DMSO-d ₆	(*)
$\text{Cd}(\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N ₄ S ₂	6	405.8	DMSO-d ₆	17
$\text{Cd}(\text{L})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N ₄ S ₂	6	410.2	DMSO-d ₆	18
$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2$	N ₃ S ₃	6	279.9	DMSO-d ₆	4
CdL_2	N ₄ S ₂	6	420.3	DMSO-d ₆	19
$[\text{Cd}(\text{AM4DH})_2]$	N ₄ S ₂	6	447.0	DMSO-d ₆	20
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]_2$	N ₂ S ₃ O	6	202.0	DMF/CDCl ₃	21
$[\text{CdLH}_6(\text{NO}_3)_2]$	N ₂ S ₂ O ₂	6	177.8	DMSO-d ₆	22

Táboa 6.5: Desprazamentos químicos dos complexos de cadmio(II) derivados de ligandos [N,S] en función do entorno e do índice de coordinación. (*) Esta Tese.

No caso do complexo $\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ derivado dun ligando pentadentado [N₄S] dador, o sinal a 216.9 ppm parece sinalar como máis probable un entorno pentacoordinado para o ión cadmio(II). Esta proposta estaría apoiada polo valor máis desapantallado que presenta o complexo anteriormente citado $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, próximo a 258 ppm para un entorno [N₃S], así como polos resultados obtidos en complexos con entornos máis desapantallados [N₃S₂] a 253.0 ppm,²³ [N₂S₃] a 229.0 ppm,²⁴ [N₂S₂O] a 280 ppm^{12c, 15} nos que existe un maior número de átomos de xofre. Do mesmo xeito poderíamos realizar unha comparación con sistemas máis apantallados, [N₄O₂] a 51 ppm (valor no estado sólido)²⁵ e 172 ppm,²⁶ nos que se substitúe o átomo de xofre por osíxenos incrementando o índice de coordinación do metal. Tendo en conta a estrutura do ligando precursor H₂DAPDsEt, poderíamos propor como xeometría de

coordinación máis probable en disolución para o complexo $\text{Cd}(\text{DAPDsEt})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a plana pentagonal distorsionada.

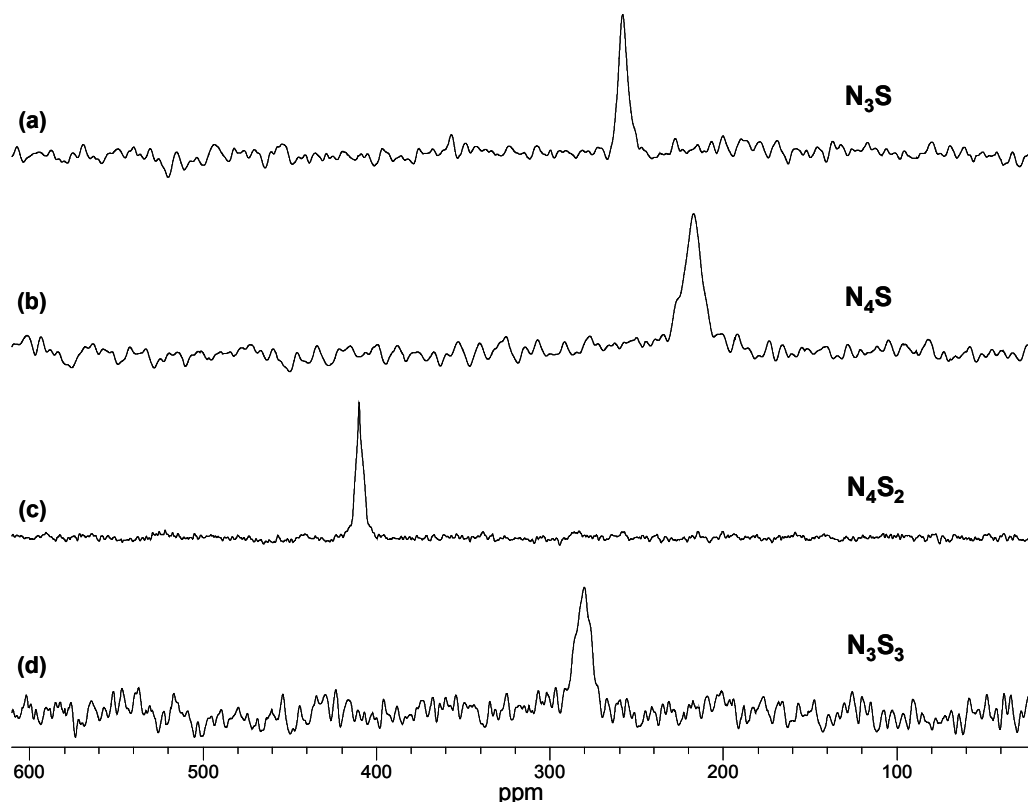


Figura 6.2: Superposición dos espectros de RMN de ^{113}Cd correspondentes ós complexos tiosemicarbazona preparados nesta Tese $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (a), $\text{Cd}(\text{DAPDsEt})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b) e $\text{Cd}(\text{PCAET})_2$ (c) e o complexo preparado no noso grupo de investigación $\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2$ (d).

6.1.2.2. Complexos de $\text{Cd}(\text{II})$ derivados de ligandos $[\text{N},\text{O}]$ dadores

Na Táboa 6.6 recóllense os valores dos sinais de RMN de ^{113}Cd para complexos derivados de ligandos $[\text{N},\text{O}]$ dadores ordenados por índices de coordinación crecentes, mentres que na Figura 6.3 se amosa unha superposición dos espectros de RMN de ^{113}Cd correspondentes ós complexos obtidos nesta memoria e a algún exemplo xa estudado polo noso grupo de investigación.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd})$ ppm	Disolvente	Ref.
$[\text{Cd}_2(\text{SAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	N_2O_4	6	74.9	DMSO-d_6	(*)
$\text{Cd}_2(\text{GAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	6	78.3	DMSO-d_6	(*)
$[\text{Cd}(\text{3-OHpic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] / [\text{Cd}(\text{3-OHpic})_2]_n$	N_2O_4	6	259.0/ 375.0	DMF-d_7	27
$(\alpha, \alpha'\text{-bpy})_2\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	N_4O_2	6	172.0	D_2O	26
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$	N_3O_4	7	38.0	DMSO-d_6	29
$\text{Tris}(\text{piridina})\text{bis}(\alpha\text{-hidroxibenzoato})\text{Cd}$	N_3O_4	7	-5.0	MeOD	10
$\text{Acuo bis}(p\text{-aminobenzoato})\text{Cd}$	N_2O_5	7	-49.0	MeOD	10, 30
$\text{Cd}(4\text{-Cl-}\alpha\text{-PhDTA})$	N_2O_5	7	86.0	D_2O	28
$[\text{Cd}(\mu\text{-DMP})(\text{DMP})(\text{py})_2]_2$	N_2O_3	5	105.2	Py-d_5	31
$\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L-IV}) / \text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{L-I})$	N_3O_2	5	69-72/ 27-24	$\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	32

Táboa 6.6: Desprazamentos químicos dos complexos de cadmio(II) derivados de ligandos [N,O] en función do entorno e do índice de coordinación. (*) Esta Tese.

Os valores de desprazamento químico obtidos nos complexos $\text{Cd}_2(\text{SAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cd}_2(\text{GAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ parecen indicar un entorno hexacoordinado $[\text{N}_2\text{O}_4]$ para cada ión metálico, tal como se deduce da comparación co sinal a 38 ppm do complexo $\text{Cd}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$,²⁹ con entorno de coordinación $[\text{N}_3\text{O}_4]$ (Figura 6.3). Tal como indicamos no apartado 6.1.2, considerando o feito de que estes dous complexos deran lugar a valores nos sinais de RMN de ^{113}Cd moi parecidos, e tendo en conta a estrutura obtida para o complexo $\text{Cd}_2(\text{SAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é de esperar que estes dous compostos presenten a mesma estrutura (probablemente con xeometría de coordinación octaédrica) en disolución.

O intercambio de dous átomos de osíxeno por dous átomos de nitróxeno na esfera de coordinación do metal daría lugar a un desapantallamento con respecto ó sistema proposto $[\text{N}_2\text{O}_4]$, observándose este comportamento no composto $(\alpha, \alpha'\text{-bpy})_2\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ²⁶ con entorno $[\text{N}_4\text{O}_2]$. En cambio un aumento no índice de coordinación produciría un maior apantallamento do metal, como se observa nos sinais obtidos en complexos heptacoordinados (-5 ppm para un entorno $[\text{N}_3\text{O}_4]$ e -49 ppm para un entorno $[\text{N}_2\text{O}_5]$ empregando metanol deuterado como disolvente).^{10, 30}

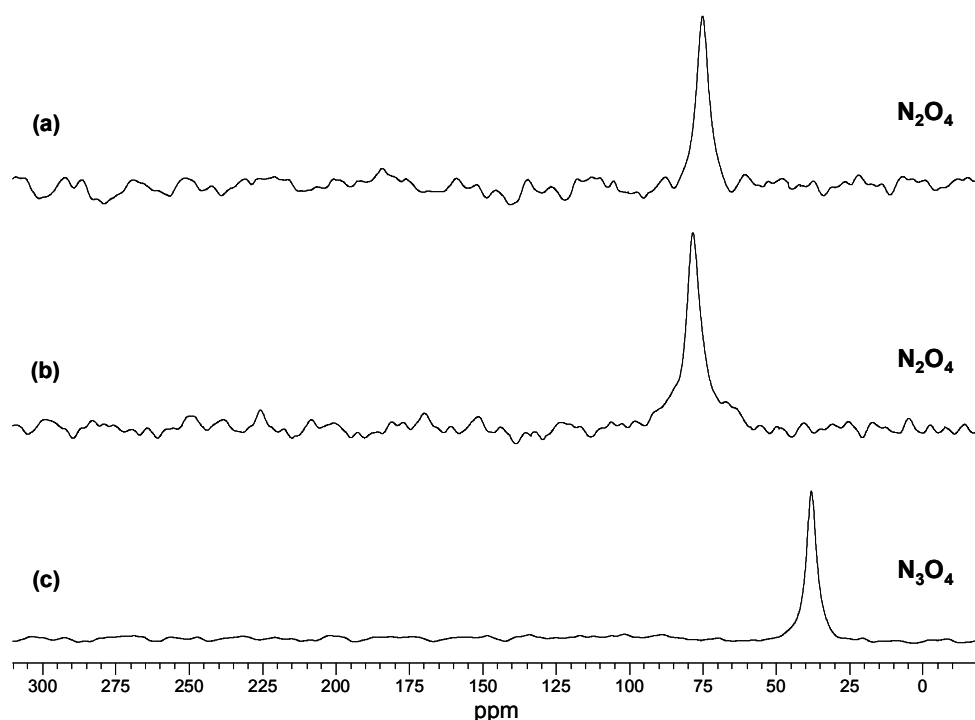


Figura 6.3: Superposición dos espectros de RMN de ^{113}Cd dos complexos dansilados $\text{Cd}_2(\text{SALDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(a)** e $\text{Cd}_2(\text{GALDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(b)** e do complexo hidrazona $\text{Cd}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$ **(c)**.

Na bibliografía tamén existen exemplos de complexos de cadmio con entornos pentacoordinados $[\text{N}_2\text{O}_3]$ a 105.2 ppm³¹ e $[\text{N}_3\text{O}_2]$ en torno a 70/30 ppm³² nos que cabería esperar un maior desapantallamento que nos nosos complexos hexacoordinados $[\text{N}_2\text{O}_4]$. Tendo en conta que tanto estes sinais como outros incluídos na Táboa 6.6 foron obtidos en diferentes disolventes, cómpre ter certa reserva á hora de establecer comparacións.

6.1.3. RMN de ^{119}Sn

Na espectroscopia de RMN de ^{119}Sn , o desprazamento químico do sinal non depende soamente do índice de coordinación senón que inflúe especialmente o tipo de átomos doadores que están coordinados ó ión metálico e o seu estado de oxidación. Estes datos poderían utilizarse para obter información sobre cambios estruturais que experimentan os complexos de estaño(II) en disolución.³³

A maioría dos estudos mediante RMN de ^{119}Sn publicados na bibliografía refírense a complexos organometálicos de estaño (IV).³³⁻³⁶ Nestes estudos atopáronse

valores de desprazamentos químicos $\delta(^{119}\text{Sn})$ para átomos de Sn(IV) heptacoordinados (<-400 ppm), hexacoordinados (-210 a -400 ppm), pentacoordinados (-90 a -190 ppm) e tetracoordinados (200 a -60 ppm). Sen embargo, son aínda escasos os estudos de RMN de ^{119}Sn en complexos neutros de Sn(II) derivados de ligandos bases de Schiff.^{37, 29}

A pesar de que se rexistraron os experimentos de tódolos complexos de estaño(II) presentados nesta memoria, derivados tanto do ligando tiosemicarbazona $\text{H}_2\text{DAPDsEt}$ como dos ligandos dansilados, só se obtivo sinal no caso dos complexos tiosemicarbazona $\text{Sn}(\text{DAPDsEt})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e dansilado $\text{Sn}(\text{RAIDs})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Na Táboa 6.7 recóllense os valores obtidos para estes dous complexos.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ppm	T(°C)
$\text{Sn}(\text{DAPDsEt})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_4SO_2	7	-599.3	25
$\text{Sn}(\text{RAIDs})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	6	-599.5, -604.5	25

Táboa 6.7: Desprazamentos químicos de RMN de ^{119}Sn para os complexos neutros de estaño(II) preparados nesta Tese.

Os dous complexos de estaño(II) caracterizados, $\text{Sn}(\text{DAPDsEt})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sn}(\text{RAIDs})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, posúen desprazamentos químicos semellantes e próximos a -600 ppm. Dado que os índices de coordinación e os entornos que presentan gardan pouca relación entre sí, realizaremos un estudo por separado de cada un deles comparando os valores para eles obtidos con outros exemplos atopados na bibliografía.

6.1.3.1. Complexos de estaño derivados de ligandos [N,S] dadores

Na Táboa 6.8 recóllense os desprazamentos químicos de complexos neutros de Sn(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona [N,S] dadores preparados previamente polo noso grupo de investigación, ademais do complexo aquí presentado $\text{Sn}(\text{DAPDsEt})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros de RMN de ^{119}Sn amósanse na Figura 6.4. Na Táboa 6.8 tamén se inclúen, a efectos comparativos, os desprazamentos atopados para complexos organometálicos neutros de Sn(IV) con índices de coordinación próximos (6, 7) ó que posúe o complexo $\text{Sn}(\text{DAPDsEt})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, así como o do complexo iónico $[\text{Me}(\text{Ph})\text{Sn}(\text{HDAPTSC})]\text{Cl}\cdot 1.25\text{MeOH}$.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ppm	Disolvente	Ref.
<i>Neutros Sn(II)</i>					
$\text{Sn}(\text{DAPDsEt}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_4SO_2	7	-599.3	DMSO- d_6	(*)
$\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPtsz-Me})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2$	7	-579.4	DMSO- d_6	38
$\text{Sn}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2$	7	-581.3	DMSO- d_6	4
$\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPtszPh}) \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2$	7	-579.9, -586.4	DMSO- d_6	1
<i>Neutros Sn(IV)</i>					
$[\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	$\text{N}_3\text{S}_2\text{C}_2$	7	-373.0	CDCl_3	40
$\text{SnR}_2(\text{PyTSC})(\text{S}_2\text{PPh}_2)$	$\text{N}_2\text{S}_2\text{C}_2$	6	-140 a -271	CDCl_3	36
$[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	$\text{N}_2\text{SC}_2\text{Cl}$	6	-317.0	CDCl_3	40
$[\text{Sn}(\text{L1})\text{PhCl}_2]$	N_2SCCl_2	6	-374.0	DMSO- d_6	41
$[\text{Sn}(\text{L1})\text{Cl}_3], [\text{Sn}(\text{L2})\text{Cl}_3]$	N_2SCl_3	6	-471, -477	DMSO- d_6	41
<i>Iónico Sn(IV)</i>					
$[\text{Me}(\text{Ph})\text{Sn}(\text{HDAPTSC})]\text{Cl} \cdot 1.25\text{MeOH}$	$[\text{N}_3\text{S}_2\text{C}_2]^+$	7	-423.0	DMSO- d_6	39

Táboa 6.8: Desprazamentos químicos de RMN de ^{119}Sn para os complexos neutros de Sn(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona obtidos no noso grupo de investigación e de complexos organometálicos de Sn(IV). (*) Esta Tese.

O sinal a $\delta = -599.3$ ppm que presenta o complexo tiosemicarbazona $\text{Sn}(\text{DAPDsEt}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 6.4) podería atribuírse a un entorno heptacoordinado $[\text{N}_4\text{SO}_2]$, no que participaría o sistema dador $[\text{N}_4\text{S}]$ do ligando desprotonado $[\text{DAPDsEt}]^{-2}$ e dúas moléculas de auga ou dimetilsulfóxido coordinadas ó centro metálico a través do seu átomo de osíxeno. Podemos establecer unha comparativa entre o valor atopado para este complexo e os valores doutros complexos neutros de estaño(II) derivados de tiosemicarbazonas pentadentadas $[\text{N}_3\text{S}_2]$.¹ Estes complexos presentan unha xeometría bipirámide pentagonal con entorno $[\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2]$,^{4, 38} dando lugar a sinais entre -579 ppm e -586 ppm (DMSO- d_6), lixeiramente máis desapantallados que no composto $\text{Sn}(\text{DAPDsEt}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (-599 ppm). Este desapantallamento pode atribuírse á substitución neste sistema de átomos dadores dun átomo de nitróxeno por un átomo de xofre.

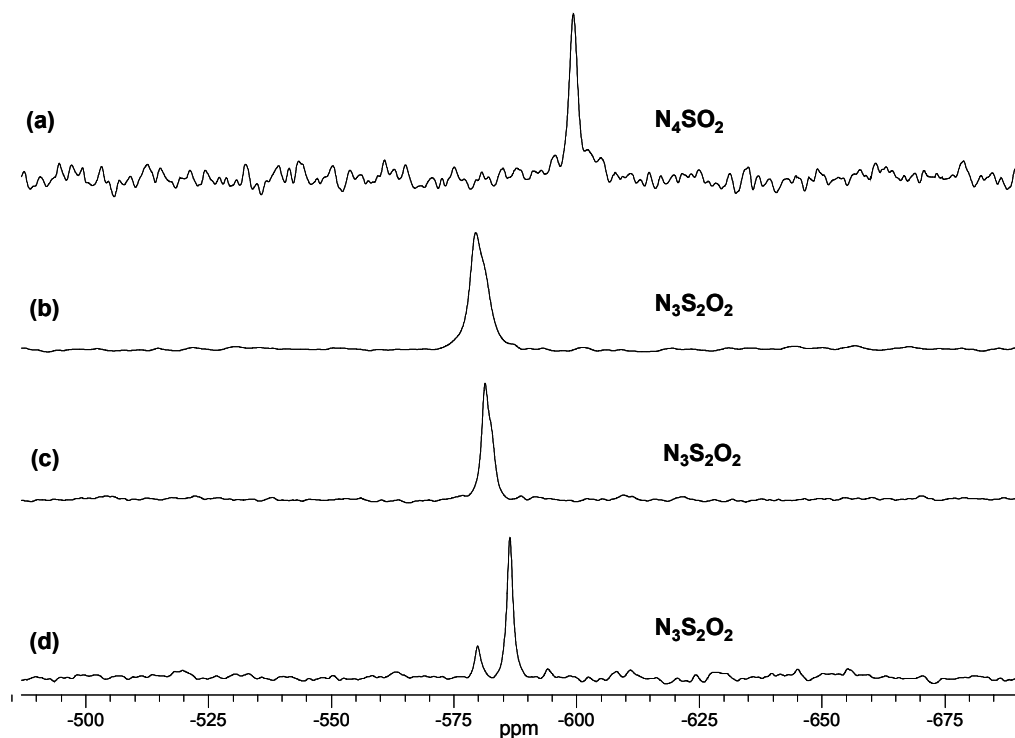


Figura 6.4: Superposición de espectros de RMN de ^{119}Sn do complexo tiosemicarbazona preparado nesta Tese $\text{Sn}(\text{DAPDsEt})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(a)** e outros complexos preparados no grupo de investigación $\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPtsz-Me})(\text{H}_2\text{O})_2$ **(b)**, $\text{Sn}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})_2$ **(c)** e $\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPtszPh})\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ **(d)**.

Os valores para compostos organometálicos de estaño(IV) incluídos na Táboa 6.8 poden servirnos para comprobar a influencia que exerce o estado de oxidación do ión metálico así como o tipo de átomos dadores que constitúen a súa esfera de coordinación, no desprazamento químico do sinal. En xeral, podemos afirmar que os complexos de $\text{Sn}(\text{IV})$ con entornos hexa- ou heptacoordinados posúen sinais desprazados a campo baixo con respecto ós complexos tiosemicarbazona heptacoordinados de $\text{Sn}(\text{II})$. Este comportamento podería deberse ó menor número de electróns na capa de valencia do ión $\text{Sn}(\text{IV})$ con respecto do ión $\text{Sn}(\text{II})$, polo que o seu núcleo se atopa máis desapantallado. Así para un mesmo índice de coordinación, obtéñense sinais a campo máis baixo no caso dos compostos organometálicos.

Outro factor a ter en conta é o efecto que exercen os átomos dadores coordinados ó metal. Se comparamos os sinais para entornos heptacoordinados $[\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2]$ dos complexos tiosemicarbazona de $\text{Sn}(\text{II})$ ($\delta \sim -580$ ppm) cos entornos $[\text{N}_3\text{S}_2\text{C}_2]^+$ do complexo iónico $[\text{Me}(\text{Ph})\text{Sn}(\text{HDAPTSC})]\text{Cl}\cdot 1.25\text{MeOH}^{39}$ ($\delta = -423.0$ ppm) e $[\text{N}_3\text{S}_2\text{C}_2]$ do complexo organometálico $[\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]^{40}$ ($\delta = -373.0$ ppm), podemos

chegar á conclusión de que a substitución na esfera de coordinación do metal de dous átomos de osíxeno por dous átomos de carbono produce un desprazamento do sinal a valores menos negativos. A diferenza de valores entre ámbolos dous complexos organometálicos podería atribuírse ós diferentes disolventes deuterados utilizados.

Aínda que o obxectivo desta Tese non é profundizar no comportamento dos compostos organometálicos podemos apuntar, de xeito semellante ó que sucedía nos complexos divalentes explicados nos anteriores apartados, que unha diminución no índice de coordinación do metal da lugar nos complexos organometálicos de Sn(IV) a unha diminución no apantallamento e, en xeral, a un desprazamento do sinal a campo baixo. Esta variación ponse de manifesto se comparamos os compostos organometálicos de entorno heptacoordinado $[N_3S_2C_2]^{40}$ cos que posúen entornos hexacoordinados $[N_2S_2C_2]^{36}$ e $[N_2SC_2Cl]^{40}$. Ademais podemos observar que o feito de substituír átomos de carbono por átomos de cloro da lugar a un desprazamento dos sinais a campo alto,⁴¹ debido quizais ó carácter máis apantallante do cloro.

6.1.3.2. Complexos de estaño derivados de ligandos $[N,O]$ dadores

Os sinais observados en complexos neutros de Sn(II) e organometálicos de Sn(IV), con entornos de coordinación $[N_xO_y]$ e $[N_xO_yC_z]$ respectivamente, recóllense na Táboa 6.9. Na Figura 6.5 amósase a superposición dos espectros de RMN de ^{119}Sn do complexo $Sn(RAIDs) \cdot 3H_2O$ obtido nesta memoria e doutro complexo previamente estudado polo noso grupo de investigación, $Sn(H_2daps)(H_2O)_3$.

No complexo $Sn(RAIDs) \cdot 3H_2O$ aparecen dous sinais, un de maior intensidade a $\delta = -599.5$ ppm e outro de menor intensidade a $\delta = -604.5$ ppm, tal como se observa na Figura 6.5. Se realizamos unha comparación co complexo derivado dun ligando hidrazona $Sn(H_2daps)(H_2O)_3$, que posúe no estado sólido un entorno heptacoordinado $[N_3O_4]$ ($\delta = -675$ ppm, -703 ppm),²⁹ esperaríamos un índice de coordinación menor no complexo $Sn(RAIDs) \cdot 3H_2O$, posto que o átomo metálico está máis desapantallado. Dacordo con estes resultados, para este composto poderíamos propor un entorno hexacoordinado $[N_2O_4]$ formado polo sistema doador do ligando $[N_2O]$ e tres átomos de osíxeno procedentes de auga ou dimetilsulfóxido coordinados. A presenza do sinal de menor intensidade podería deberse ó intercambio dunha molécula de auga por unha de dimetilsulfóxido nalguna das posicións de coordinación.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ppm	Disolvente	Ref.
<i>Neutros Sn(II)</i>					
$\text{Sn(RAIDs)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	6	-599.5, -604.5	DMSO-d_6	(*)
$\text{Sn(H}_2\text{daps)}(\text{H}_2\text{O})_3$	N_3O_4	7	-675.0, -703.0	DMSO-d_6	29
<i>Neutros Sn(IV)</i>					
$\text{Me}_2\text{Sn(2-quin)}_2$	$\text{N}_2\text{O}_2\text{C}_2$	6	-260.8	DMSO-d_6	42
$[\text{Ph}_2\text{SnL(H}_2\text{O)}]_2$	NO_3C_2	6	-226.9	CDCl_3	34
$\text{Bu}_2\text{Sn(2-pic)}_2$, $\text{Cy}_2\text{Sn(2-pic)}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{MeOH}$	$\text{N}_2\text{O}_3\text{C}_2$	7	-465.1, -502.0	DMSO-d_6	42
$[(\text{R}_2\text{Sn})_2(\text{R}_2\text{SnO})(\text{F})(\text{ONZO})$ $(\text{HONZO})]$	$\text{N}_2\text{O}_3\text{C}_2$	7	-444.6	C_6D_6	43
$[(\text{Bu}_2\text{Sn})_2(\text{Bu}_2\text{SnO})(\text{Bu}_2\text{SnOH})$ $(\text{HONZO})(\text{ONZO})]$	$\text{N}_2\text{O}_3\text{C}_2$	7	-473.0	CDCl_3	44
$[\text{R}_2\text{SnL(H}_2\text{O)}]_2$	NO_4C_2	7	-458.0	CDCl_3	45

Táboa 6.9: Desprazamentos químicos de RMN de ^{119}Sn para os complexos neutros de Sn(II) derivados de ligandos [N,O] dadores obtidos no noso grupo de investigación e para complexos organometálicos de Sn(IV). (*) Esta Tese.

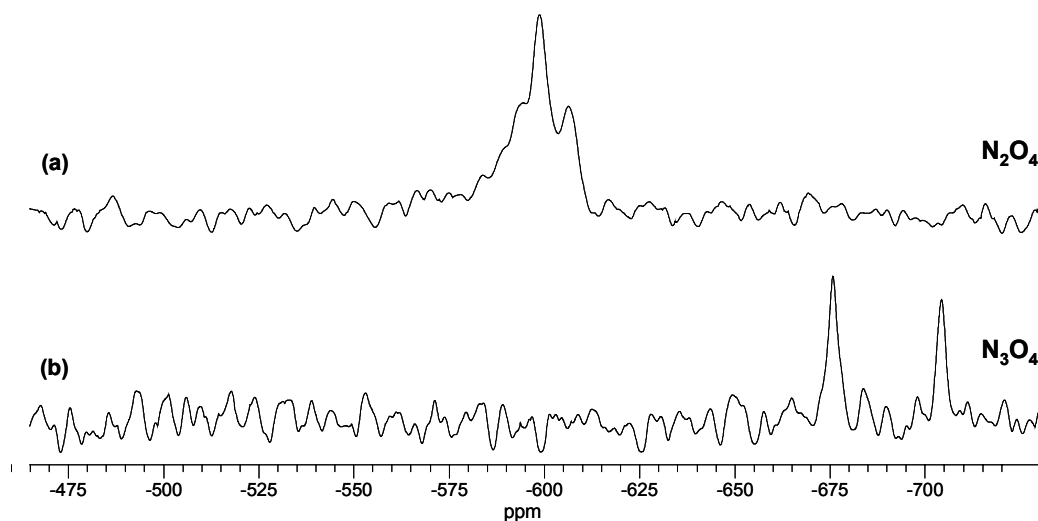


Figura 6.5: Superposición dos espectros de RMN de ^{119}Sn do complexo dansilado $\text{Sn(RAIDs)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e o complexo hidrazona heptadentado $\text{Sn(H}_2\text{daps)}(\text{H}_2\text{O})_3$ (b).

Os complexos neutros de Sn(II), Sn(RAIDs)·3H₂O e Sn(H₂daps)(H₂O)₃, dan lugar a sinais máis negativos en relación coas obtidas para complexos organometálicos de Sn(IV) derivados de ligandos [N,O] doadores debido ó maior apantallamento do núcleo no metal divalente, observándose o mesmo comportamento que nos complexos derivados de ligandos [N,S] dadores. Neste caso tamén apuntamos que un aumento no índice de coordinación da lugar a un maior apantallamento, co correspondente desprazamento do sinal a campo alto.

O efecto que produce o cambio de átomos dadores na esfera de coordinación do metal pódese apreciar realizando unha comparación entre complexos con mesmo número de coordinación. Se cambiamos do entorno hexacoordinado [N₂O₄] do complexo Sn(RAIDs)·3H₂O a un entorno [N₂O₂C₂] no complexo Me₂Sn(2-quin)₂⁴² ou [NO₃C₂] no complexo [Ph₂SnL(H₂O)]₂³⁴ podemos observar un considerable desapantallamento debido á substitución de átomos de osíxeno ou nitróxeno por átomos de carbono. Este comportamento tamén se aprecia ó comparar o complexo heptacoordinado [N₃O₄], Sn(H₂daps)(H₂O)₃, con complexos organometálicos de i.c.= 7 nos que existen entornos [N₂O₃C₂]^{43, 44} e [NO₄C₂].⁴⁵

6.1.4. RMN de ²⁰⁷Pb

A alta receptividade e abundancia natural do isótopo ²⁰⁷Pb así como o amplo rango de desprazamentos químicos nos que pode aparecer o seu sinal, facilita o seu estudo mediante espectroscopia de RMN multinuclear.⁴⁶ Aínda que a técnica de RMN de ²⁰⁷Pb foi amplamente empregada para caracterizar derivados organometálicos de Pb(IV), ata o de agora realizáronse poucos estudos para compostos de coordinación de Pb(II).

A dependencia dos parámetros de RMN de ²⁰⁷Pb en función do entorno de coordinación do átomo metálico central non foi aínda estudada de xeito sistemático, pero atopouse que complexos con índice de coordinación catro presentan desprazamentos químicos no intervalo 4152-5032 ppm (1191-2071 ppm),⁴⁷ mentres que os compostos que posúen índice de coordinación cinco dan lugar a valores comprendidos no intervalo 2558-3883 ppm [(-403) a 922 ppm].⁴⁷ Estes valores de desprazamento obtivéronse utilizando Pb(NO₃)₂ como sustancia de referencia nos experimentos. Entre paréntese indícanse os correspondentes valores tomando como referencia PbMe₄. De xeito similar ó que sucede na espectroscopia de RMN de ¹¹³Cd, un aumento no índice de coordinación da lugar ó desprazamento das correspondentes resonancias a campo alto,^{47, 48} debido ó maior apantallamento producido sobre o átomo metálico.

Os sinais dalgúns dos complexos de chumbo(II) presentados nesta memoria recóllense na Táboa 6.10, ordenados por índice de coordinación crecente e tipo de ligando. Para os complexos de Pb(II) derivados dos ligandos tiosemicarbazona HPCAet e H₂DABEt, así como para os derivados dos ligandos dansilados H₂ItAlDs e H₂TAlDs, non se obtivo sinal nos espectros de RMN de ²⁰⁷Pb rexistrados.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{207}\text{Pb})$ ppm	T(°C)
Pb₂(TsEt)₂·3H₂O	N ₃ S	4	-236.9	25
Pb(DAPDsEt)·4H₂O	N ₄ S	5	67.8	50
Pb(SAlDs)·4.5H₂O	N ₂ O ₄ (O)	6 (7)	-624.8	25
Pb(RAlDs)·3H₂O	N ₂ O ₄	6	-487.6	25
Pb(GAlDs)·3.5H₂O	N ₂ O ₄	6	-536.2	25

Táboa 6.10: Desprazamentos químicos nos complexos neutros de Pb(II) preparados nesta Tese.

Os complexos de chumbo(II) derivados de tiosemicarbazona, Pb₂(TsEt)₂·3H₂O e Pb(DAPDsEt)·4H₂O, posúen desprazamentos químicos a -236.9 ppm e 67.8 ppm respectivamente. Estes valores corresponden a entornos máis desapantallados que nos complexos derivados de ligandos dansilados [N,O] dadores, Pb(SAlDs)·4.5H₂O, Pb(RAlDs)·3H₂O e Pb(GAlDs)·3.5H₂O, con desprazamentos químicos comprendidos entre -487 e -625 ppm. De novo, a introdución de átomos de osíxeno no entorno de coordinación do metal, xunto co incremento no índice de coordinación, produce un maior apantallamento no átomo metálico, obténdose sinais desprazados a campo máis alto.

Comparando os desprazamentos obtidos para os dous complexos tiosemicarbazona estudados, Pb₂(TsEt)₂·3H₂O e Pb(DAPDsEt)·4H₂O, o primeiro presenta un valor máis apantallado a -236.9 ppm fronte a 67.8 ppm no segundo. Estes resultados son inesperados, xa que cabería esperar que o complexo Pb₂(TsEt)₂·3H₂O, que posúe un entorno de coordinación [N₃S] no estado sólido, dese lugar a un sinal desprazado a campo baixo con respecto ó observado para o complexo Pb(DAPDsEt)·4H₂O no que se propón un entorno máis apantallado [N₄S]. Os valores obtidos poderían deberse a un maior índice de coordinación no composto Pb₂(TsEt)₂·3H₂O ou ben ó efecto da temperatura á que se rexistraron os experimentos de ámbolos dous complexos.⁴⁹ É por iso que procederemos a establecer comparativas

con outros complexos tiosemicarbazona de chumbo(II) que nos permitan propor as posibles xeometrías de coordinación en disolución para estes compostos.

O complexo dansilado $\text{Pb}(\text{SAIDs}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ posúe un entorno máis apantallado que nos complexos $\text{Pb}(\text{RAIDs}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{GAIDs}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, dado que o seu sinal está máis desprazado a campo alto con respecto ós dous complexos restantes. Tendo en conta que a estrutura destes compostos non puido ser estudada por difracción de raios X, debemos considerar outros complexos de entorno semellante á hora de propor un entorno de coordinación.

6.1.4.1. Complexos de chumbo derivados de ligandos [N,S] dadores

Na Táboa 6.11 recollemos os desprazamentos químicos correspondentes a complexos de chumbo(II) con ligandos tiosemicarbazona preparados nesta Tese así como outros complexos estudados polo noso grupo de investigación. A efectos comparativos tamén decidimos incluír un exemplo da bibliografía dun complexo tiosemicarbazona iónico de Pb(II), $[\text{PATH-Pb}][\text{ClO}_4]$.⁵⁰ Debemos indicar que os estudos de RMN de ^{207}Pb en complexos de Pb(II) son escasos, sendo máis abundantes para complexos organometálicos de Pb(IV). É por isto que na Táboa 6.11 tamén se incluírán datos de complexos organometálicos neutros de Pb(IV), con números de coordinación próximos ós obtidos por nós, coa intención de correlacionar os desprazamentos químicos co estado de oxidación do metal, o índice de coordinación e o tipo de átomos dadores. Na Figura 6.6 amósase a superposición dos espectros de RMN de ^{207}Pb do complexo tetracoordinado $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e dos complexos pentacoordinados $\text{Pb}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$.

O complexo tiosemicarbazona $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta un sinal ($\delta = -236.9$ ppm) que podería corresponderse a un entorno $[\text{N}_3\text{S}]$ posto que está máis desapantallado que nos complexos derivados de tiosemicarbazonas pentadentadas $[\text{N}_3\text{S}_2]$, $\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{H}_2\text{O})$ a -304 ppm¹³ e $\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$ a -314 ppm.⁴ Dado que no estado sólido o átomo de Pb(II) se atopa nun entorno tetraédrico distorsionado $[\text{N}_3\text{S}]$ (Capítulo 4, apartado 4.4.2.2.3), semella doado concluír que cando atopemos sinais de RMN de ^{207}Pb en disolución na veciñanza de $\delta = -250$ ppm, o átomo central podería presentar un entorno semellante ó acadado no complexo $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, no caso de proceder dun ligando que conteña o mesmo sistema de átomos dadores.

O complexo iónico $[\text{PATH-Pb}][\text{ClO}_4]$ cun entorno $[\text{N}_2\text{S}]$ no estado sólido, presenta un sinal moito máis desapantallado do esperado (2357.0 ppm)⁵⁰ en comparación co noso complexo $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con entorno $[\text{N}_3\text{S}]$. Esta gran diferenza entre desprazamentos químicos débese, probablemente, a que o RMN deste

composto iónico se realizou nun disolvente diferente (DMF-d₇) ó utilizado para o noso composto. É por isto que o disolvente utilizado sempre debe ser tido en conta á hora de establecer comparacións entre complexos con entornos ou índices de coordinación próximos. Polo tanto, cómpre ter máis datos experimentais para determinar en que grao o uso dun disolvente diferente afecta ó sinal obtido para un entorno determinado.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{207}\text{Pb})$ ppm	Disolvente	Ref.
<i>Neutros Pb(II)</i>					
$\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N ₃ S	4	-236.9	DMSO-d ₆	(*), 16
$\text{Pb}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N ₄ S	5	67.8	DMSO-d ₆	(*)
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{H}_2\text{O})$	N ₃ S ₂	5	-304.0	DMSO-d ₆	13
$\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$	N ₃ S ₂ (O)	5(6)	-314.0	DMSO-d ₆	4
$\text{PbL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N ₄ S ₂	6	-309.7	DMSO-d ₆	17
<i>Iónico Pb(II)</i>					
$[\text{PATH-Pb}][\text{ClO}_4]$	$[\text{PbN}_2\text{S}]^+$	3	2357.0	DMF-d ₇	50
<i>Neutros Pb(IV)</i>					
$[\text{PbPh}_2(\text{L}^2)_2]$	N ₂ S ₂ C ₂	6	-315.3	DMSO-d ₆	52
$[\text{Ph}_2\text{PbCl}(\text{FMeMeTSC})]$	N ₂ S ₂ C ₂	6	-285.0	DMSO-d ₆	53
$[\text{PbPh}_2\text{Cl}(\text{AcPyTSC})]$	N ₂ S ₂ C ₂ Cl	6	-493.0	DMSO-d ₆	54
$[\text{PbPh}_2(\text{DAPTSC})]$	N ₃ S ₂ C ₂	7	-608.7	DMSO-d ₆	51
$[\text{PbPh}_2(\text{L}^1\text{Me}_2\text{H}_2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N ₂ S ₃ C ₂	7	-610.8	DMSO-d ₆	52
$[\text{PbPh}_2\text{Cl}(\text{L}^1\text{H}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PbPh}_2\text{Cl}(\text{L}^1\text{Me}_2\text{H}_3)]$	N ₂ S ₂ C ₂ Cl	7	-193.3, -196.9	DMSO-d ₆	52

Táboa 6.11: Desprazamentos químicos de RMN de ²⁰⁷Pb para os complexos neutros de Pb(II) derivados de ligandos [N,S] dadores obtidos no noso grupo de investigación e de complexos organometálicos de Pb(IV). (*) Esta Tese.

O complexo $\text{Pb}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta un valor de desprazamento químico próximo a 68 ppm, pouco habitual en complexos de chumbo(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona. O considerable desprazamento do sinal a campo baixo neste complexo podería ser consecuencia de ter realizado o experimento a maior temperatura da habitual (T= 50 °C) para favorecer a disolución do composto en DMSO-d₆.⁴⁹ Este desprazamento químico podería corresponder a un índice de coordinación cinco tendo en conta os valores atopados noutros complexos

pentacoordinados.⁴⁷ Considerando estes datos, poderíamos propoer que este complexo posúe en disolución un entorno de coordinación pentadentado $[N_4S]$, aínda que tampouco se podería descartar a coordinación adicional dunha molécula de disolvente. Esta estrutura sería semellante á que presentan os complexos tiosemicarbazona pentadentados $[N_3S_2]$, $Pb(H_2DAPTs\text{sz-Me})(H_2O)^{13}$ e $Pb(L^{Et})(H_2O)$,⁴ ocupando probablemente o par solitario do átomo de chumbo unha das posicións de coordinación vacantes. De novo, ponse de manifesto que a temperatura á que se realiza o experimento é un factor a considerar á hora de interpretar os resultados de RMN de ^{207}Pb .

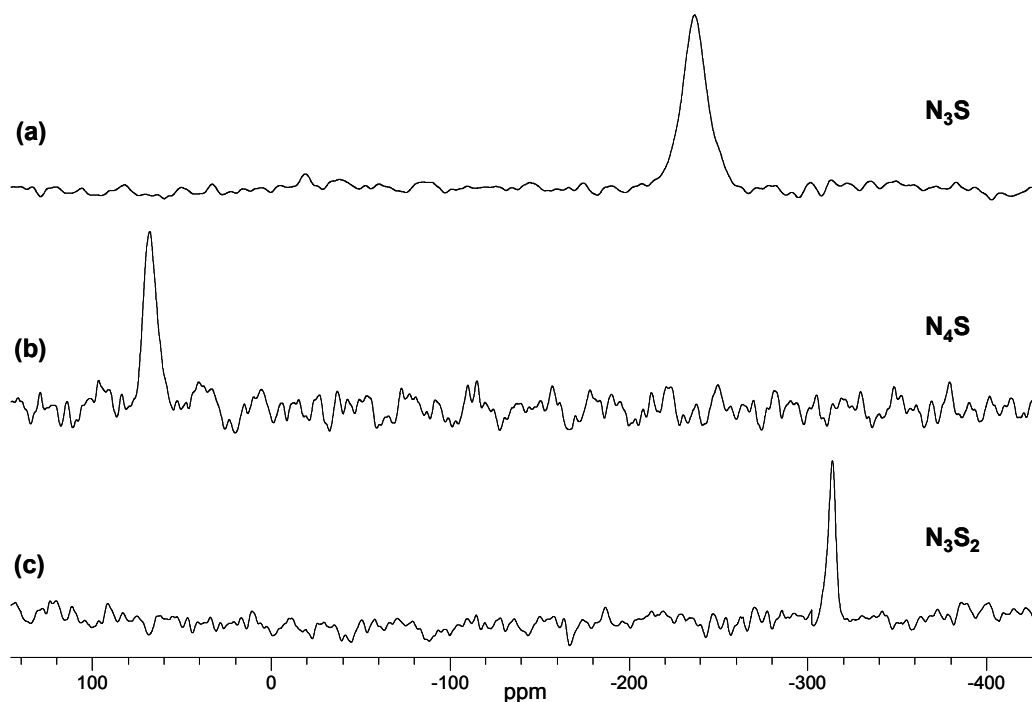


Figura 6.6: Superposición dos espectros de RMN de ^{207}Pb correspondentes ós complexos tiosemicarbazona obtidos nesta Tese $Pb_2(TsEt)_2 \cdot 3H_2O$ **(a)**, $Pb(DAPDsEt) \cdot 4H_2O$ **(b)** e doutro complexo obtido no grupo de investigación $Pb(L^{Et})(H_2O)$ **(c)**.

En xeral obsérvase que un aumento no índice de coordinación produce un desprazamento do sinal a campo alto, tanto nos complexos de $Pb(II)$ como nos complexos organometálicos de $Pb(IV)$. Comparando os complexos neutros de $Pb(II)$ cos compostos organometálicos (Táboa 6.11) podemos concluír que para un mesmo índice de coordinación a tendencia ó desapantallamento nos complexos de $Pb(IV)$ con respecto ós de $Pb(II)$ non é tan clara como a que se observaba entre os complexos de

Sn(II)/Sn(IV). As variacións no desprazamento químico parecen verse neste caso máis afectadas polo tipo de átomos que forman o entorno de coordinación do metal que polo estado de oxidación do átomo metálico. Con respecto a isto, para os compostos de i.c.= 6 parece que a substitución dun átomo de xofre por un átomo de cloro, pasando dun entorno $[N_2S_2C_2]$ ^{52, 53} a $[N_2SC_2Cl]$,⁵⁴ da lugar a un apantallamento do sinal. Sen embargo, para un i.c.= 7 prodúcese o efecto contrario.

6.1.4.2. Complexos de chumbo derivados de ligandos [N,O] dadores

Os resultados obtidos para os complexos dansilados de chumbo(II) recóllense na Táboa 6.12 xunto con outros complexos hidrazona estudados polo noso grupo de investigación e algún outro exemplo atopado na bibliografía. Existen poucos estudos de RMN de ^{207}Pb realizados sobre complexos de Pb(II) ou Pb(IV) derivados de ligandos [N,O] dadores con i.c.= 6, 7. A pesar disto intentaremos establecer algún tipo de correlación cos poucos datos dispoñibles.

Complexo	Entorno do metal	i.c.	$\delta(^{207}Pb)$ ppm	Disolvente	Ref.
<i>Neutros Pb(II)</i>					
Pb(SAIDs)·4.5H ₂ O	N ₂ O ₄ (O)	6 (7)	-624.8	DMSO-d ₆	(*)
Pb(RAIDs)·3H ₂ O	N ₂ O ₄	6	-487.6	DMSO-d ₆	(*)
Pb(GAIDs)·3.5H ₂ O	N ₂ O ₄	6	-536.2	DMSO-d ₆	(*)
[Pb(Hdaphs)(CH ₃ COO)]	N ₂ O ₄	6	-490.0	DMSO-d ₆	29
Pb(H ₂ daps)(H ₂ O) ₂	N ₃ O ₃	6	-648.0	DMSO-d ₆	29
[Pb(EDTA)] ²⁻ , Pb(EDTA-N ₂)	N ₂ O ₄	6	-520.0, -772.0	DMSO-d ₆	55
[Pb(en)(CH ₃ COO)(NO ₃)]	N ₂ O ₅	7	-1127.0	DMSO-d ₆	56
<i>Neutros Pb(IV)</i>					
[L ¹ PbPh ₃ ·bipy], [L ² PbPh ₃ ·bipy]	N ₂ OC ₃	6	-2209.0, -2215.0	DMSO-d ₆	57
[L ¹ PbMe ₂ Cl·bipy], [L ² PbMe ₂ Cl·bipy]	N ₂ OC ₂ Cl	6	-2245.0, -2249.0	DMSO-d ₆	57

Táboa 6.12: Desprazamentos químicos de RMN de ^{207}Pb para os complexos neutros de Pb(II) derivados de ligandos [N,O] dadores obtidos no noso grupo de investigación e de complexos organometálicos de Pb(IV). (*) Esta Tese.

Os complexos derivados dos ligandos dansilados $\text{Pb}(\text{SAIDs}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{RAIDs}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{GAIDs}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ presentan desprazamentos químicos a -625 ppm, -488 ppm e -536 ppm, respectivamente. Estes valores concordan co valor obtido no complexo hidrazona $[\text{Pb}(\text{Hdaphs})(\text{CH}_3\text{COO})]$ ($\delta = -490$ ppm), o cal posúe no estado sólido un entorno semellante hexacoordinado $[\text{N}_2\text{O}_4]$.²⁹ A superposición dos espectros de RMN de ^{207}Pb correspondentes ós complexos dansilados e outros exemplos estudados polo grupo de investigación amósase na Figura 6.7.

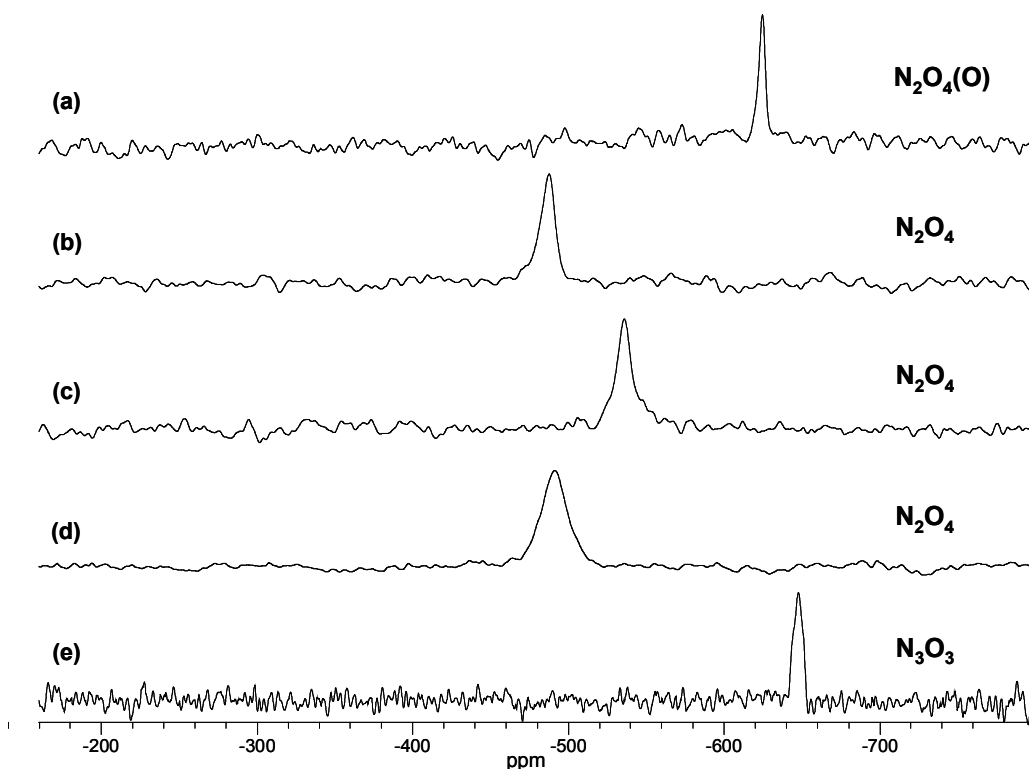


Figura 6.7: Superposición dos espectros de RMN de ^{207}Pb correspondentes ós complexos derivados de ligandos dansilados $\text{Pb}(\text{SAIDs}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Pb}(\text{RAIDs}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) e $\text{Pb}(\text{GAIDs}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (c) e os complexos derivados de hidrazonas $[\text{Pb}(\text{Hdaphs})(\text{CH}_3\text{COO})]$ (d) e $\text{Pb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$ (e) estudados no grupo de investigación.

Os desprazamentos químicos que se recollen na bibliografía para complexos de chumbo(II) derivados de ligandos $[\text{N},\text{O}]$ dadores posúen valores a -520 ou -772 ppm⁵⁵ con entornos de coordinación $[\text{N}_2\text{O}_4]$, mentres que para complexos con entorno $[\text{N}_2\text{O}_5]$ atopáronse valores máis apantallados próximos a -1100 ppm.⁵⁶ Considerando os valores obtidos nos tres complexos dansilados de chumbo(II), estes compostos acadarían entornos $[\text{N}_2\text{O}_4]$ arredor de cada ión metálico debido á coordinación do sistema $[\text{N}_2\text{O}]$

dador do ligando dansilado e de tres átomos de osíxeno procedentes de moléculas de disolvente. No caso de que o par solitario do átomo de chumbo se comportase como estereoquímicamente activo, poderíamos considerar como posible unha xeometría de bipirámide pentagonal distorsionada, ocupando o par solitario a sétima posición na esfera de coordinación do metal. Esta situación é a que temos atopado nos complexos $[\text{Pb}(\text{Hdaphs})(\text{CH}_3\text{COO})]$ e $\text{Pb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$ estudados estruturalmente mediante difracción de raios X de monocristal.²⁹

Debemos sinalar que no complexo $\text{Pb}(\text{SAIDs})\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ o sinal a $\delta = -625$ ppm parece indicar que o átomo metálico se atopa algo máis apantallado que nos derivados de H_2RAIDs e H_2GAIDs . Neste caso sería admisible propoñer para este composto un entorno heptacoordinado $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en disolución, aínda que sexa menos probable que o i.c.= 6.

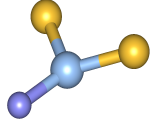
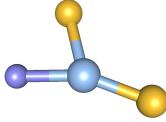
A pesar de que os datos referentes a complexos organometálicos de $\text{Pb}(\text{IV})$ hexacoordinados son escasos, pódese ver que nos poucos exemplos recollidos na Táboa 6.12 os sinais aparecen a campo moito máis alto que os correspondentes ós complexos de $\text{Pb}(\text{II})$, o que implica que o átomo metálico está moito máis apantallado. O feito de cambiar tres átomos de osíxeno por tres átomos de carbono na esfera de coordinación do metal, pasando dun sistema $[\text{N}_2\text{O}_4]$ a un sistema $[\text{N}_2\text{OC}_3]$, da lugar ó desprazamento do sinal desde -500 ppm ata -2200 ppm⁵⁷ aproximadamente. Ademais, o cambio dun átomo de carbono por un átomo de cloro produce un maior apantallamento do metal posto que para o entorno $[\text{N}_2\text{OC}_2\text{Cl}]$ se observan desprazamentos a campo alto con respecto ós valores para entornos $[\text{N}_2\text{OC}_3]$.

6.1.5. Correlación entre sinal e entorno no estado sólido

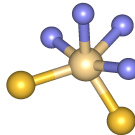
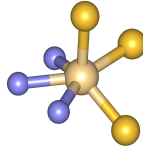
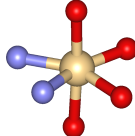
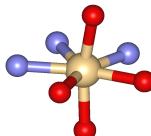
Como resumo de todo o exposto anteriormente, neste apartado recolleremos as sinais de tódolos complexos de prata(I), cadmio(II), estaño(II) e chumbo(II) estudados no noso grupo de investigación que puideron ser caracterizados tanto por difracción de raios X de monocristal como por RMN multinuclear. Estas táboas poderían permitir no futuro establecer a correlación do sinal obtido en disolución coa xeometría de coordinación acadada no estado sólido, o que sería de utilidade para determinar se esta xeometría se mantén ou non en disolución. Esta información poderíase empregar ademais para realizar propostas estruturais nos complexos metálicos dos que se descoñeza a súa estrutura no estado sólido.

Tódolos sinais incluídos nas Táboas 6.13, 6.14, 6.15 e 6.16 obtivéronse rexistrando os experimentos a temperatura ambiente e utilizando como disolvente

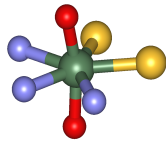
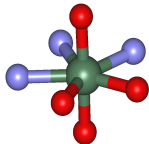
DMSO-d₆, polo que as futuras correlacións deberán realizarse cos sinais obtidos baixo as mesmas condicións.

Complexo	Entorno	i.c.	$\delta(^{109}\text{Ag})$ ppm	DRX	Ref.
$\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	NS ₂	3	984.4		(*)
$\text{Ag}_4(\text{L}^{\text{Et}})_2$	NS ₂	3	988.0		1, 2, 4

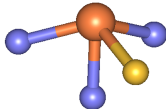
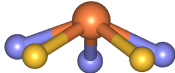
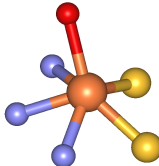
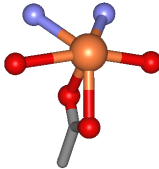
Táboa 6.13: Sinais obtidas en disolución para os complexos tiosemicarbazona de prata(I). (*) Esta tese.

Complexo	Entorno	i.c.	$\delta(^{113}\text{Cd})$ ppm	DRX	Ref.
$\text{Cd}(\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N ₄ S ₂	6	405.8		17
$\text{Cd}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2$	N ₃ S ₃	6	258.0		4
$[\text{Cd}_2(\text{SAIDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	N ₂ O ₄	6	74.9		(*)
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2$	N ₃ O ₄	7	38.0		29

Táboa 6.14: Sinais obtidas en disolución para os complexos de cadmio(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona, dansilado e hidrazona. (*) Esta tese.

Complexo	Entorno	i.c.	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ppm	DRX	Ref.
$\text{Sn}(\text{H}_2\text{DAPtsz-Me})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2$	7	-579.4		38
$\text{Sn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_3$	N_3O_4	7	-675.0, -703.0		29

Táboa 6.15: Sinais obtidas en disolución para os complexos de estaño(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona e hidrazona.

Complexo	Entorno	i.c.	$\delta(^{207}\text{Pb})$ ppm	DRX	Ref.
$\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	N_3S	4	-236.9		(*), 16
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{DAPTsz-Me})(\text{H}_2\text{O})$	N_3S_2	5	-304.0		13
$\text{Pb}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{N}_3\text{S}_2(\text{O})$	5(6)	-314.0		4
$[\text{Pb}(\text{Hdaphs})(\text{CH}_3\text{COO})]$	N_2O_4	6	-490.0		29

Táboa 6.16: Sinais obtidas en disolución para os complexos de chumbo(II) derivados de ligandos tiosemicarbazona e hidrazona. (*) Esta Tese.

A información contida nestas táboas permítenos extraer as seguintes conclusións:

- En complexos de prata(I) derivados de tiosemicarbazonas con entorno de coordinación $[NS_2]$ no estado sólido, cabería esperar un sinal nas proximidades de 1000 ppm (Táboa 6.13). Tendo en conta os poucos datos dispoñibles de RMN de ^{109}Ag en complexos tiosemicarbazona, cómpre moito máis traballo neste campo para obter así información sobre outros entornos de coordinación.

- En complexos de cadmio(II) hexacoordinados, a substitución dun átomo de nitróxeno por un átomo de xofre na esfera de coordinación do metal, pasando dun sistema $[N_4S_2]$ a un sistema $[N_3S_3]$ dador, produce un maior apantallamento do metal (Táboa 6.14). Este comportamento non é o esperado, xa que o átomo de xofre é máis desapantallante que o nitróxeno, pero debemos ter tamén en conta que a xeometría de coordinación adoptada en cada composto é un factor que inflúe no apantallamento do centro metálico.¹¹ Por outro lado, a introdución no entorno do metal de átomos máis apantallantes como o osíxeno, así como o aumento no índice de coordinación, producen un desprazamento do sinal a campo máis alto.

- Os complexos de estaño(II) derivados de tiosemicarbazonas ou hidrazonas que posúen entornos heptacoordinados, con xeometría bipirámide pentagonal no estado sólido, dan lugar a sinais no intervalo -600 a -700 ppm aproximadamente (Táboa 6.15). Os datos dispoñibles indican que o intercambio de dous átomos de xofre por dous átomos de osíxeno na esfera de coordinación do metal, incrementa o apantallamento do centro metálico, o que da lugar a un sinal con desprazamento químico máis negativo. Ademais, a substitución de moléculas de auga por dimetilsulfóxido nas posicións de coordinación da lugar a un equilibrio entre diferentes especies en disolución, observándose un sinal para cada unha delas.

- Nos complexos de chumbo(II) derivados de tiosemicarbazonas (Táboa 6.16), a medida que aumenta o índice de coordinación obsérvase un maior apantallamento sobre o átomo de chumbo, desprazándose os sinais a campo máis alto. A substitución de átomos de xofre por átomos de osíxeno tamén da lugar a un maior apantallamento do metal.

6.2. Espectroscopia de absorción Uv-Vis e estudos de emisión de fluorescencia

Realizáronse estudos de absorción Uv-Vis e emisión de fluorescencia dos ligandos H₂TsEt e HPCAET, así como dos complexos metálicos neutros derivados dos mesmos. Tendo en conta que a partir do ligando H₂TsEt se obtivo un novo ligando disulfuro H₂TsEts-s, que contén o mesmo grupo fluoróforo que o ligando precursor (ver Capítulo 4, apartado 4.1.2.2.4), realizamos tamén o estudo en disolución do novo ligando formado mediante ámbalas dúas técnicas.

6.2.1. Uv-Vis

6.2.1.1. Estudos Uv-Vis dos ligandos H₂TsEt e H₂TsEts-s e dos complexos derivados

Os espectros Uv-Vis do ligando H₂TsEt (Figura 6.8), do ligando disulfuro H₂TsEts-s (Figura 6.9), e os correspondentes ós complexos metálicos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) derivados de H₂TsEt, rexistráronse a partir de disolucións en acetonitrilo con concentracións no intervalo 1×10^{-5} – 5×10^{-5} M. A modo de exemplo na Figura 6.10 amósase o espectro Uv-Vis correspondente ó complexo Cd₂(TsEt)₂·CH₃CN.

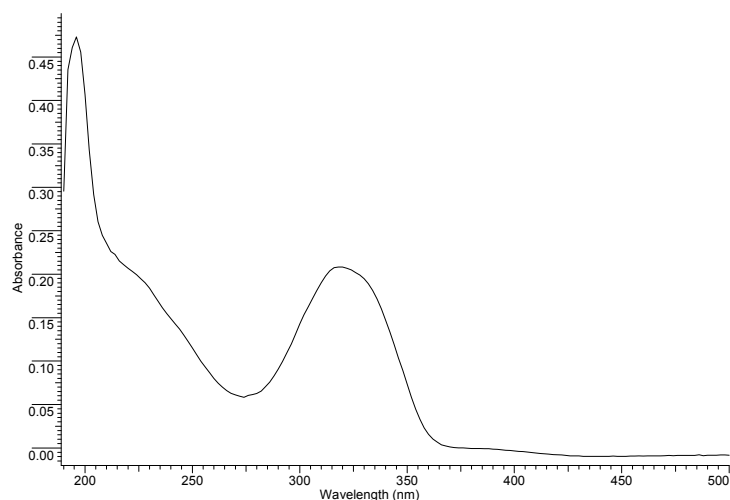


Figura 6.8: Espectro de absorción Uv-Vis do ligando H₂TsEt.

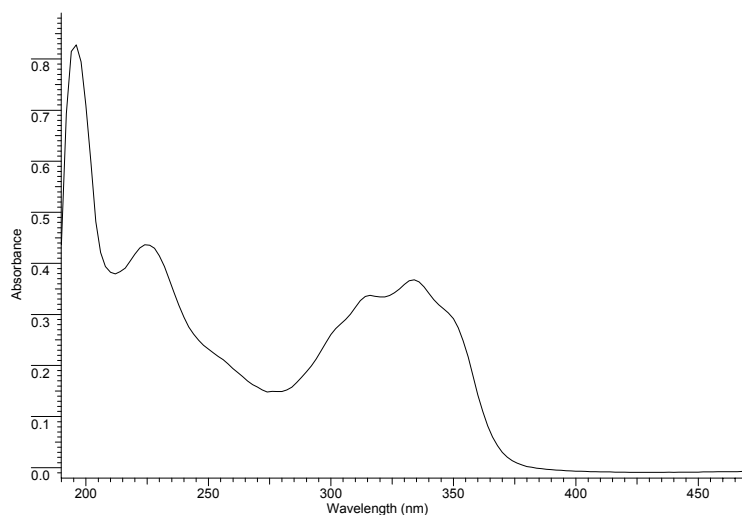


Figura 6.9: Espectro de absorción Uv-Vis do ligando disulfuro $H_2TsEtS-s$.

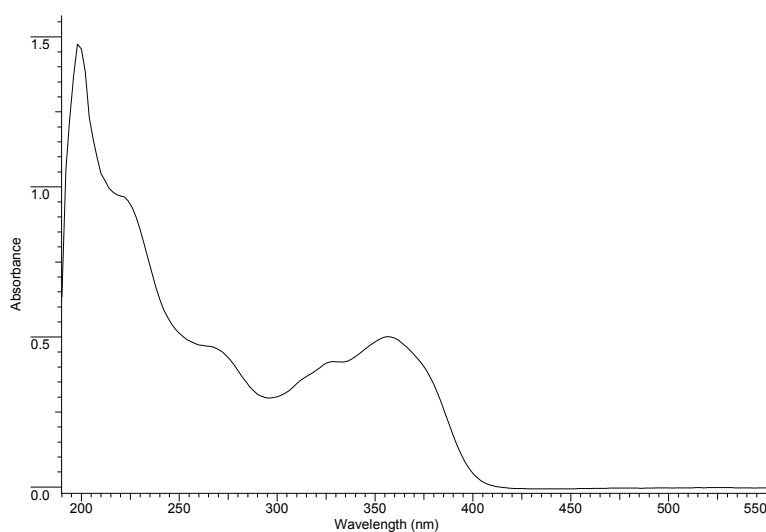


Figura 6.10: Espectro de absorción Uv-Vis do complexo $Cd_2(TsEt)_2 \cdot CH_3CN$.

Os datos recollidos dos espectros Uv-Vis rexistrados foron os seguintes:

H_2TsEt [CH_3CN , λ_{max}] = 222 (ombro), 240 (ombro), 320 nm.

$H_2TsEtS-s$ [CH_3CN , λ_{max}] = 224, 248 (ombro), 302 (ombro), 316, 334, 348 (ombro) nm.

$Mn_2(TsEt)_2$ [CH_3CN , λ_{max}] = 224, 252 (ombro), 302 (ombro), 316, 332, 348 nm.

$Fe_2(TsEt)_2 \cdot 4H_2O$ [CH_3CN , λ_{max}] = 226, 276, 303 (ombro), 316, 332 (ombro) nm.

$\text{Co}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 228, 321 (ombro), 340, 374 nm.

$\text{Ni}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 239, 286, 316, 376 nm.

$\text{Cu}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 222, 292, 334, 370 nm.

$\text{Ag}_4(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 226, 249 (ombro), 298, 316 nm.

$\text{Zn}_4(\text{TsEt})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 224, 266 (ombro), 314 (ombro), 330, 358, 374 (ombro) nm.

$\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 222, 266, 314 (ombro), 328 (ombro), 356, 374 (ombro) nm.

$\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [CH_3CN , λ_{max}] = 226, 270, 328, 396 nm.

Os espectros de absorción Uv-Vis de ámbolos dous ligandos tosilados e dos complexos derivados de H_2TsEt presentan bandas intensas na rexión ultravioleta cercana ($\epsilon=10^4\text{-}10^5 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$), indicativas de que se trata de sistemas π altamente conxugados. As dúas bandas próximas a 225 e 250 nm nos ligandos libres, asignables á absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ característica dos grupos tosilo, obsérvanse con maior intensidade e lixeiramente desprazadas cara ó vermello nos espectros dos complexos metálicos.

No espectro do ligando H_2TsEt obsérvase unha única banda de transferencia de carga a 320 nm debida á absorción $n \rightarrow \pi^*$ asociada coa conxugación $p\text{-}\pi$ do par electrónico solitario dos átomos de nitróxeno cos sistemas aromáticos.

Os complexos metálicos derivados deste ligando presentan máis bandas no intervalo 300-390 nm asignables á transferencia de carga do ligando ós orbitais dispoñibles do metal (*LMCT*). Por outro lado, o espectro Uv-Vis do ligando disulfuro presenta catro bandas anchas de transferencia de carga no intervalo 300-350 nm.

6.2.1.2. Estudos Uv-Vis do ligando HPCAet e dos complexos derivados

Os espectros de absorción Uv-Vis do ligando tiosemicarbazona HPCAet e dos seus complexos derivados rexistráronse empregando disolucións $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en acetonitrilo. Os espectros presentan bandas intensas na rexión ultravioleta cercana, en torno a 190-200 nm no ligando libre, asignables á absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ característica do grupo piridina. Estas bandas obsérvanse con maior intensidade e desprazadas cara ó vermello nos espectros dos complexos metálicos. Ademais no espectro de HPCAet obsérvase unha banda de transferencia de carga a 316 nm, mentres que os complexos metálicos derivados deste ligando presentan máis bandas no intervalo 310-415 nm, asignables á transferencia de carga do ligando ó metal (*LMCT*). Cabe sinalar que o complexo de prata(I) $[\text{Ag}_6(\text{PCAet})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ presenta un espectro diferente do resto dos complexos (Figura 6.11), cunha banda ancha con máximo a 324 cm^{-1} e un ombro

en torno a 372 cm^{-1} . En cambio, os restantes complexos presentan dúas bandas claramente diferenciadas en torno a 300 e 390 cm^{-1} (Figura 6.12). Estas diferencias nos espectros UV-Vis poñen de manifesto a diferenza estrutural destes compostos en disolución, que xa se comprobou no estado sólido, posto que complexo de prata resultou ser un clúster hexanuclear mentres que o resto dos complexos resultaron ser compostos monómeros.

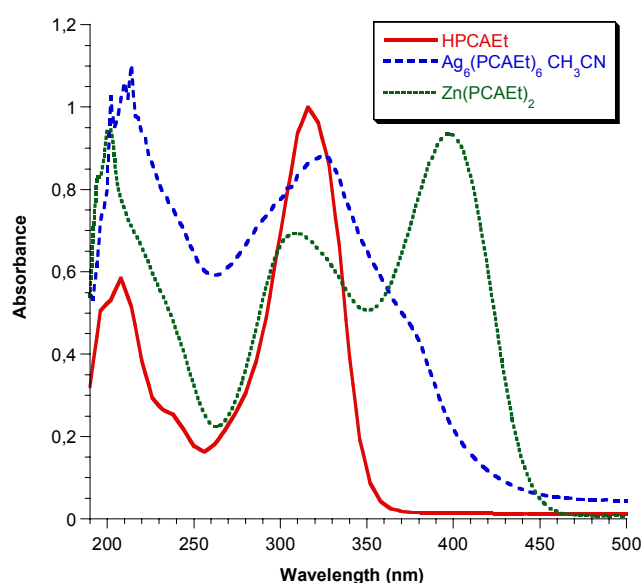


Figura 6.11: Espectro de absorción UV-Vis do ligando HPCAet e dos complexos $\text{Ag}_6(\text{PCAet})_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{Zn}(\text{PCAet})_2$.

As bandas de absorción máis significativas recollidas nos espectros da serie do ligando HPCAet e dos seus complexos amósanse a continuación:

HPCAEt [CH_3CN , λ_{max}] = 210 (ombro), 234 (ombro), 316 nm.

Mn(PCAEt)₂·H₂O [CH_3CN , λ_{max}] = 208, 234 (ombro), 324, 392 nm.

Fe(PCAEt)₂·1.5H₂O [CH_3CN , λ_{max}] = 208, 240 (ombro), 294, 316, 366 nm.

Co(PCAEt)₂·3H₂O [CH_3CN , λ_{max}] = 228, 312, 368, 414 (ombro) nm.

Ni(PCAEt)₂·0.5 CH₃CN [CH_3CN , λ_{max}] = 206, 226, 304, 344, 406 nm.

Cu(PCAEt)₂·4H₂O [CH_3CN , λ_{max}] = 206, 248 (ombro), 300, 346 (ombro), 410 nm.

[Ag₆(PCAEt)₆]·CH₃CN [CH_3CN , λ_{max}] = 210, 324, 372 nm (ombro).

Zn(PCAEt)₂ [CH_3CN , λ_{max}] = 224, 308, 398 nm.

Cd(PCAEt)₂ [CH_3CN , λ_{max}] = 212, 302, 396 nm.

Pb(PCAEt)₂ [CH_3CN , λ_{max}] = 214, 312, 388 nm.

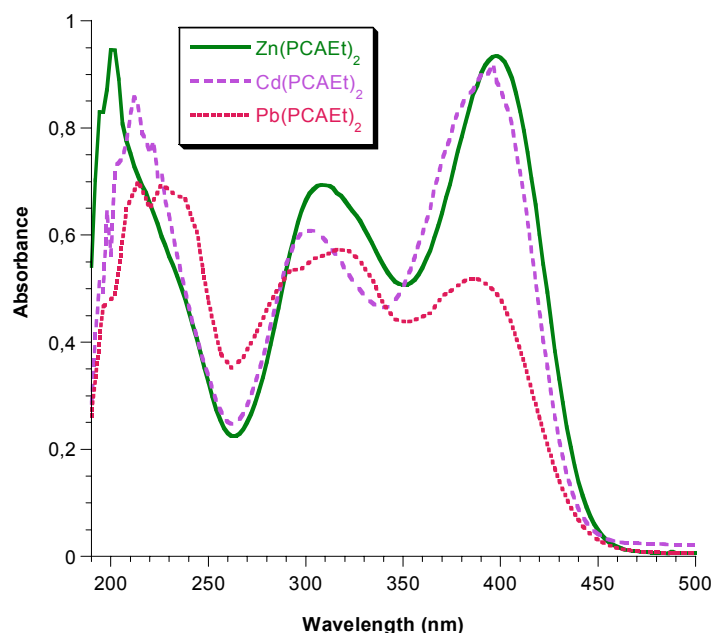


Figura 6.12: Espectro de absorción Uv-Vis dos complexos Zn(PCAEt)_2 , Cd(PCAEt)_2 e Pb(PCAEt)_2 .

6.2.2. Emisión de fluorescencia

Os espectros de emisión de fluorescencia do ligando H_2TsEt e dos complexos metálicos derivados rexistráronse utilizando disolucións de concentración 4×10^{-7} M en acetonitrilo. A incorporación do fluoróforo 2-tosilaminobenzaldehído ($\lambda_{\text{em}} = 498$ nm) nos ligandos H_2TsEt e $\text{H}_2\text{TsEt-s}$ permitiunos estudar as súas propiedades fotofísicas e avaliar, no caso do ligando H_2TsEt , a súa capacidade para actuar como quimiosensor fluorescente de ións metálicos de transición e postransicionais.

Pola contra o ligando HPCAet é un sistema tiosemicarbazona que non presenta ningún grupo potencialmente fluoróforo na súa estrutura. Os estudos de luminescencia ata o de agora feitos sobre este tipo de ligandos tiosemicarbazona tridentados é aínda escaso e contrasta cos numerosos estudos sobre a súa Química de Coordinación. Os espectros de emisión de fluorescencia do ligando HPCAet e dos complexos metálicos derivados rexistráronse utilizando disolucións de concentración 1×10^{-5} M en acetonitrilo.

Os ligandos H_2TsEt , $\text{H}_2\text{TsEt-s}$ e HPCAet non deron lugar a emisión de fluorescencia, debido probablemente a un proceso de *quenching* orixinado por un proceso de transferencia electrónica fotoinducida (PET, *photoinduced electron*

transfer), no que están implicados os electróns non enlazantes dos átomos de nitróxeno.⁵⁸

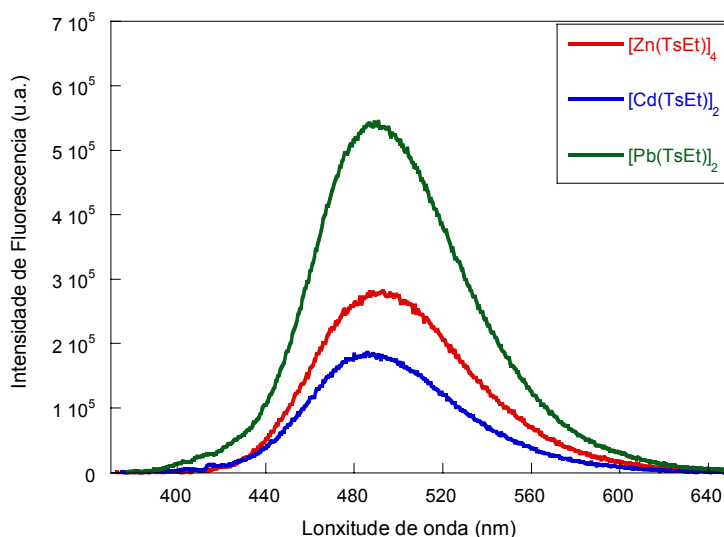


Figura 6.13: Superposición dos espectros de emisión de fluorescencia dos complexos $Zn_4(TsEt)_4 \cdot 2H_2O$ ($\lambda_{exc} = 367 \text{ nm}$), $Cd_2(TsEt)_2 \cdot CH_3CN$ ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) e $Pb_2(TsEt)_2 \cdot 3H_2O$ ($\lambda_{exc} = 372 \text{ nm}$) en acetónitrilo ($4 \times 10^{-7} \text{ M}$).

A excitación dos complexos metálicos derivados do ligando H_2TsEt no correspondente máximo de absorción deu lugar a unha emisión de fluorescencia intensa no caso dos complexos de cinc(II), cadmio(II) e chumbo(II), mentres que os restantes complexos metálicos derivados deste ligando resultaron ser non fluorescentes. Os espectros de emisión dos complexos mencionados presentan unha única banda ancha con lonxitude de onda máxima $\lambda_{em} = 490 \text{ nm}$ nos casos de $Zn_4(TsEt)_4 \cdot 2H_2O$ e $Pb_2(TsEt)_2 \cdot 3H_2O$, mentres que no complexo de $Cd_2(TsEt)_2 \cdot CH_3CN$ o máximo da banda aparece a $\lambda_{em} = 486 \text{ nm}$. Os espectros obtidos son independentes da lonxitude de excitación empregada, sendo isto indicativo de que no estado excitado existe unha única especie emisora. A consistencia entre estes valores confirma que o ligando bidesprotonado adopta a mesma disposición para coordinarse ós tres centros metálicos, concordando estes resultados cos obtidos mediante difracción de raios X de monocristal (ver Capítulo 4, apartados 4.4.2.2.2 e 4.4.2.2.3).

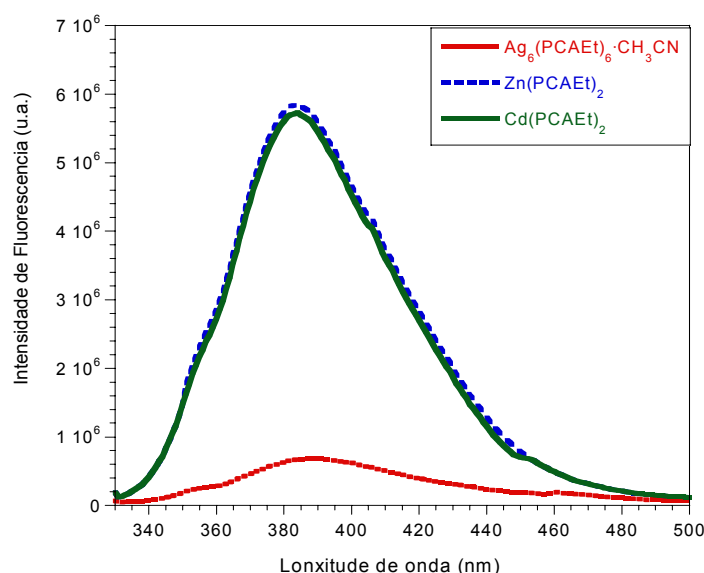
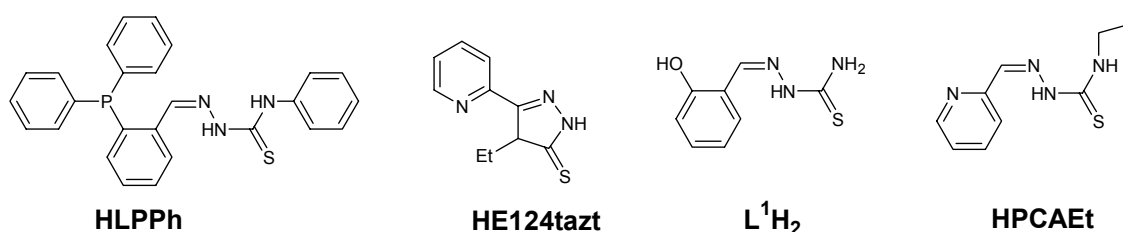


Figura 6.14: Superposición dos espectros de emisión de fluorescencia dos complexos $[\text{Ag}_6(\text{PCAET})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$), $\text{Zn}(\text{PCAET})_2$ ($\lambda_{\text{exc}} = 398 \text{ nm}$) e $\text{Cd}(\text{PCAET})_2$ ($\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$) en acetonitrilo ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

En canto ós complexos metálicos derivados do ligando HPCAET, a excitación no correspondente máximo de absorción deu lugar a unha emisión de fluorescencia intensa nos complexos de prata(I), cinc(II) e cadmio(II), mentres que os restantes complexos metálicos resultaron ser compostos non emisivos. Os espectros de emisión dos complexos presentan unha única banda ancha con lonxitude de onda máxima $\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$ no complexo $[\text{Ag}_6(\text{PCAET})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, e 384 nm nos complexos $\text{Zn}(\text{PCAET})_2$ e $\text{Cd}(\text{PCAET})_2$. Os espectros obtidos son independentes da lonxitude de excitación empregada, o que indica que a emisión provén dunha única especie. A similitude entre estes valores confirma que o ligando monodesprotonado adopta a mesma disposición para coordinarse ós ións zinc e cadmio, probablemente semellante á adoptada no complexo de Pb(II) estruturalmente estudado (Capítulo 4, apartado 4.2.2.2.3). A emisión a unha lonxitude de onda lixeiramente diferente no caso do complexo de prata(I) podería estar relacionado coa diferente disposición que asume o ligando coordinado neste complexo, concordando estes resultados cos obtidos mediante difracción de raios X de monocristal (ver Capítulo 4, apartado 4.2.2.2.2).

En resumo podemos dicir que a existencia de emisión fluorescente nos complexos tanto derivados de H_2TsEt como de HPCAET (ver Figuras 6.13 e 6.14) pero non nos ligandos libres, podería atribuírse tanto ó cambio conformacional que experimentan os ligandos ó coordinarse como á inhibición do proceso PET debido á

coordinación ós centros metálicos a través dos átomos de nitróxeno imínico en ámbolos dous ligandos, así como mediante o nitróxeno sulfonamídico en H_2TsEt e o nitróxeno piridínico en $HPCAEt$.^{58, 59} Tendo isto en conta, as diferentes intensidades de emisión nos complexos podería estar relacionada co grao de deslocalización da carga a través dos orbitais baleiros de cada ión metálico e, polo tanto, co seu carácter ácido de Lewis.⁶⁰



Esquema 6.1: Ligandos empregados para a síntese de clústers de Ag(I) con ligandos tiosemicarbazona ou dos seus derivados ciclados.

É ben sabido que un dos factores que determinan a existencia de propiedades luminescentes en sistemas d^{10} é a presenza de interaccións metal-metal.⁶¹ Ademais no caso particular de Ag(I) os complexos soen ser luminescentes a baixa temperatura, sendo os casos que emiten a temperatura ambiente aínda escasos.⁶² A orixe da luminescencia en clústers de Ag(I) parece ser altamente dependente da estrutura que o *core* metálico presenta no estado sólido.⁶³ Polo de agora resulta difícil establecer cal é o mecanismo exacto das emisións dos clústers de Ag(I) derivados de tiosemicarbazonas, xa que á complexidade orixinada pola existencia de interaccións intermetálicas⁶⁴ hai que engadirlle a case total falta de estudos para este tipo de compostos.⁶⁵ Polo de agora só foron estudadas as propiedades luminescentes de tres clústers de Ag(I) derivados de tiosemicarbazonas ou dos seus derivados ciclados, máis o presentado nesta Tese (Esquema 6.1). Tres dos casos, incluído o presentado nesta memoria $[Ag_6(PCAET)_6] \cdot CH_3CN$, presentan un “*core*” hexanuclear Ag_6 . Así o complexo $[Ag(E124tazt)]_6$ presenta unha emisión dual a 388 e 410 nm,^{65b} consistente coa existencia de dúas especies emisivas, mentres que o aquí estudado $[Ag_6(PCAET)_6] \cdot CH_3CN$ presenta unha única banda intensa a 390 nm. Sen embargo o complexo $[Ag_6(L^1H)_6]$ presenta unha única banda de emisión a 480 nm.^{65a} En ningún deses casos se ten proposto un mecanismo para as bandas de emisión observadas. O único caso para o cal se ten feita unha proposta de mecanismo para a emisión foi para o clúster tetranuclear plano-cadrado $[Ag_4(LPPh)_4] \cdot 2MeOH$ que da lugar a unha banda intensa a 436 nm. Neste caso tense proposto que a emisión provén de transicións 5d-6s

centradas no metal, despois de descartar un mecanismo LMCT polo longo valor de desprazamento de Stokes existente entre as bandas de emisión e excitación.^{65c}

A falta de datos para compostos clúster semellantes e tendo en conta que o ligando HPCAet non é luminescente, atrevémonos a propor que a emisión no clúster $[Ag_6(PCAet)_6] \cdot CH_3CN$ pode ser debida a transicións LMCT que poderían verse modificadas por transicións centradas no metal.⁶³⁻⁶⁵

Os resultados obtidos nos estudos de fluorescencia son indicativos de que o ligando tiosemicarbazona H_2TsEt é apto como sensor fluorescente dos ións cinc(II), cadmio(II) e chumbo(II) mentres que HPCAet detecta os ións prata(I), cinc(II) e cadmio(II), presentando unha certa selectividade por estes metais á hora de emitir fluorescencia en comparación cos restantes metais estudados, para os que non se obtivo resposta fluorescente. A capacidade dos ligandos tiosemicarbazona como quimiosensores xa fora estudado no caso do ligando derivado de 2,6-diacetilpiridina $H_4DAPTsEt$,^{1, 66} avaliándose mediante estudos de absorción a súa posible utilización como sensor selectivo de anións. Na actualidade estamos iniciando os estudos de fluorescencia co resto de ligandos e complexos presentados nesta memoria.

6.3. Bibliografía

- ¹ a) R. M. Pedrido. Tese Doutoral. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**; b) María J. Romero. Tese de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela, **2002**.
- ² M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 4254.
- ³ M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3852.
- ⁴ R. Pedrido, A. M. González-Noya, M. J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, **2008**, 6776.
- ⁵ S. Ahmad, A. A. Isab, W. Ashraf, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 816.
- ⁶ E. Barreiro, J. S. Casas, M. J. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.* **2005**, 1707.
- ⁷ J. R. Black, N. R. Champness, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3439.
- ⁸ E. Barreiro, J. S. Casas, M. J. Couce, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.* **2007**, 3074.
- ⁹ K. Onodera, N. C. Kasuga, T. Takashima, A. Hara, A. Amano, H. Murakami, K. Nomiya, *Dalton Trans.*, **2007**, 3646.
- ¹⁰ N. G. Charles, E. A. H. Griffith, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2717 e referencias citadas.
- ¹¹ A. D. Keller, T. Drakenberg, R. W. Briggs, I. M. Armitage, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1170.
- ¹² a) M. Munakata, S. Kitagawa, F. Yagi, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 964; b) M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *86*, 43; c) J. S. Casas, M. V. Castaño, E. E. Castellano, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, M. L. Sanjuán, J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 83 e referencias citadas.
- ¹³ R. Pedrido, M. R. Bermejo, M. J. Romero, M. Vázquez, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. I. Fernández, *Dalton Trans.*, **2005**, 572 e referencias citadas.
- ¹⁴ R. A. Santos, E. S. Gruff, S. A. Koch, G. S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9257 e referencias citadas.
- ¹⁵ J. S. Casas, M. V. Castaño, M. S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sánchez, M. L. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, **2004**, 2019.
- ¹⁶ R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 500.
- ¹⁷ M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. Maneiro, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 1911.
- ¹⁸ M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, M. Maneiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 807.

- ¹⁹ J. S. Casas, M. V. Castaño, M. S. García-Tasende, I. Martínez-Santamarta, J. Sordo, E. E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, *J. Chem. Res. (S)* **1992**, 324; *(M)* **1992**, 2626.
- ²⁰ E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2011 e referencias citadas.
- ²¹ E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1435.
- ²² E. López-Torres, M. A. Mendiola, J. Rodríguez-Procopio, M. T. Sevilla, E. Colacio, J. M. Moreno, I. Sobrados, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 323, 130.
- ²³ D. L. Reger, T. D. Wright, M. D. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 334, 1.
- ²⁴ E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. Souto Pérez, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5222.
- ²⁵ S. S. Kidambi, A. Ramamoorthy, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2200.
- ²⁶ P. F. Rodesiler, R.W. Turner, N. G. Charles, E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 999.
- ²⁷ B.-M. Kukovec, Z. Popović, G. Pavlović, M. Vinković, D. Vikić-Topić, *Polyhedron*, **2008**, 27, 1479.
- ²⁸ J. Sanchiz, P. Esparza, S. Domínguez, A. Mederos, D. Saysell, A. Sánchez, R. Ruano, J. M. Arrieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1559.
- ²⁹ R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, G. Zaragoza, *Dalton Trans.* **2006**, 5304.
- ³⁰ P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 182.
- ³¹ T. J. Boyle, S. D. Bunge, T. M. Alam, G. P. Holland, T. J. Headley, G. Avilucea, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1309.
- ³² E. C. Alyea, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 76, L239.
- ³³ J. Holeček, N. Nádvorník, K. Handlíř, A. Lyčka, *J. Organom. Chem.*, **1986**, 315, 299.
- ³⁴ H. D. Yin, M. Hong, H. Xu, Z. Gao, G. Li, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4572 e referencias citadas.
- ³⁵ E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, J. R. Procopio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2711 e referencias citadas.
- ³⁶ J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. C. Rodríguez-Argüelles, A. Sánchez, J. Sordo, A. Vázquez López, S. Pinelli, P. Lunghi, P. Ciancinaini, A. Bonati, P. Dall'Aglio, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 76, 277.
- ³⁷ M. C. Kuchta, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3559 e referencias citadas.
- ³⁸ M. R. Bermejo, R. Pedrido, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez, M. J. Romero, M. Vázquez, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 4.
- ³⁹ J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2324 e referencias citadas.
- ⁴⁰ G. F. de Sousa, L. C. C. Manso, E. S. Lang, C. C. Gatto, B. Mahieu, *J. Molec. Struct.*, **2007**, 826, 185.

- ⁴¹ A. Pérez-Rebolledo, G. M. De Lima, N. L. Speziali, O. E. Piro, E. E. Castellano, J. D. Ardisson, H. Beraldo, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 3919.
- ⁴² D. Dakternieks, A. Duthie, D. R. Smyth, C. P. D. Stapleton, E. R. T. Tiekink, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4599.
- ⁴³ A. Meddour, F. Mercier, J. C. Martins, M. Gielen, M. Biesemans, R. Willem, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5712.
- ⁴⁴ F. Kayser, M. Biesemans, M. Boualam, E. R. T. Tiekink, A. El Khouloufi, J. Meunier-Piret, A. Bouhdid, K. Jurkschat, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1098.
- ⁴⁵ H. D. Yin, M. Hong, Q. B. Wang, S. C. Xue, D. Q. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 1669.
- ⁴⁶ a) B. Wrackmeyer and K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1989**, *22*, 249; b) J. M. Aramini, T. Hiraoki, M. Yazawa, T. Yuan, M. Zhang, H. J. Vogel, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, *1*, 39.
- ⁴⁷ G. D. Fallon, L. Spiccia, B. O. West, Q. Zhang, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 19.
- ⁴⁸ J. Sanchiz, P. Esparza, D. Villagra, S. Domínguez, A. Mederos, F. Brito, L. Araujo, A. Sánchez, J. M. Arrieta, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6048.
- ⁴⁹ a) K. Lee, J. Liesegang, P. B. P. Phipps, *Phys. Rev.*, **1967**, *161*, 322; b) L. C. M. van Gorkom, J. M. Hook, M. B. Logan, J. V. Hanna, R. E. Wasylishen, *Magn. Reson. Chem.*, **1995**, *33*, 791.
- ⁵⁰ R. J. Andersen, R. C. diTargiani, R. D. Hancock, C. L. Stern, D. P. Goldberg, H. A. Godwin, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6574.
- ⁵¹ J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3742.
- ⁵² D. G. Calatayud, E. López-Torres, M. A. Mendiola, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10434.
- ⁵³ J. S. Casas, M. V. Castaño, M. C. Cifuentes, J. C. García-Monteagudo, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 2234.
- ⁵⁴ J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, M. J. Vidarte, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2584 e referencias citadas.
- ⁵⁵ E. S. Claudio, M. A. Horst, C. E. Forde, C. L. Stern, M. K. Zart, H. A. Godwin, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1391.
- ⁵⁶ A. Morsali, J. Abedini, *J. Coord. Chem.*, **2004**, *57*, 1629.
- ⁵⁷ A. Chaudhary, M. Agarwal, R. V. Singh, *Appl. Organometal. Chem.*, **2006**, *20*, 295.
- ⁵⁸ L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *205*, 59.
- ⁵⁹ F. Wu, S. W. Bae, J. Hong, *Tetr. Lett.*, **2006**, *47*, 8851.
- ⁶⁰ a) R. Métivier, I. Leray, B. Valeur, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4480; b) S. Aoki, K. Sakurama, N. Matsuo, Y. Yamada, R. Takasawa, S. Tanuma, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9066.
- ⁶¹ J. Yang, S. Zheng, X. Yu, X. Chen, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 831 e referencias citadas.

- ⁶² a) Y. Wei, K. Wu, B. Zhuang, Z. Zhou, M. Zhang, C. Liu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 1532 e referencias citadas; b) M. L. Tong, X. M. Chen, B. H. Ye, L. N. Ji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2237.
- ⁶³ a) V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1979; b) P. Sevilano, O. Fuhr, M. Kattannek, P. Nava, O. Hampe, S. Lebedkim, R. Ahlrichs, D. Fenske, M. M. Kappes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *118*, 3785.
- ⁶⁴ Y. Zhou, X. Zhang, W. Chen, H. J. Qiu, *Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 205.
- ⁶⁵ a) L. J. Ashfield, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4121; b) A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevilano, *Polyhedron*, **2006**, *2*, 3653; c) A. Castiñeiras, R. Pedrido, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5534.
- ⁶⁶ M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1962.

Capítulo 7

Conclusiones

CAPÍTULO 7

Conclusións

7.1. Química de coordinación dos ligandos tiosemicarbazona

♦ Sintetizáronse e caracterizáronse catro ligandos derivados de 4-N-etiltiosemicarbazona que presentan diferente denticidade: dous ligandos tridentados [N₂S] (HPCAet e H₂TsEt), un ligando tetradentado [N₂S₂] (H₂DABEt) e un ligando pentadentado [N₄S] (H₂DAPDsEt). Todos eles foron obtidos con alto rendemento e pureza. Adicionalmente illouse un novo ligando disulfuro H₂TsEtS-S formado a través dun proceso de oxidación do ligando H₂TsEt catalizado por ións Mn(II).

♦ Estudáronse as estruturas cristalinas dos seguintes ligandos derivados de 4-N-etiltiosemicarbazona: HPCAet, H₂DABEt, H₂TsEt e H₂TsEtS-S.

- A estrutura do ligando HPCAet, que amosa unha conformación *E* respecto do enlace imino, está fundamentalmente determinada pola existencia de enlaces de hidróxeno intra- e intermoleculares. Estes últimos conectan as diferentes moléculas de ligando creando cadeas 1D na rede cristalina.

- Na estrutura cristalina do ligando H₂DABEt as dúas ramas tiosemicarbazona adoptan unha disposición *anti* así como unha conformación *E* respecto dos enlaces imino. Como era de esperar a estrutura está fundamentalmente condicionada pola existencia de enlaces de hidróxeno intra- e intermoleculares. Estes últimos orixinan cadeas lineais en *zig-zag* na rede cristalina.

- O ligando H₂TsEt mostra a rama tiosemicarbazona cunha conformación *E* respecto do enlace imino, de xeito que se minimizan as interaccións estéricas desfavorables orixinadas polo grupo tosilo.

- O ligando disulfuro H₂TsEtS-S, que se pode describir como dúas moléculas de ligando H₂TsEt unidas por un enlace S-S, presenta unha conformación *anti* en torno ó enlace disulfuro central, mantendo a conformación *E* dos enlaces imino do ligando de partida. Ademais as distancias e ángulos de enlace poñen de manifesto que este ligando disulfuro presenta unha conformación ecuatorial respecto do enlace S-S.

Conclusións

♦ Empregando a síntese electroquímica, sintetizáronse os complexos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I)/Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II) derivados dos catro ligandos tiosemicarbazona. A súa caracterización, mediante técnicas no estado sólido así como en disolución, confirmou a coordinación dos ligandos desprotonados ós centros metálicos excepto no caso de Sn(II), no que só foi posible obter o complexo derivado do ligando H₂DAPDsEt.

♦ Os metais divalentes forman complexos monómeros con estequiometrías do tipo ML₂ a partir do ligando tridentado [N₂S] HPCAet, mentres que os derivados do ligando pentadentado [N₄S] H₂DAPDsEt responden a estequiometrías do tipo ML. O ligando tetradentado [N₂S₂] H₂DABEt e o tridentado [N₂S] H₂TsEt deron lugar a especies dímeras de estequiometría M₂L₂ cos metais divalentes.

♦ No caso de HPCAet, o entorno coordinativo do ión metálico complétase co sistema doador de dúas moléculas de ligando acadando posiblemente xeometrías octaédricas distorsionadas na maioría dos casos. En cambio no caso do ligando H₂DAPDsEt, a coordinación dunha soa molécula bidesprotonada é suficiente para satisfacer o índice de coordinación do centro metálico, aínda que nalgúns dos casos a esfera de coordinación do metal podería completarse con moléculas de disolvente.

♦ O ligando tetradentado [N₂S₂] H₂DABEt e o tridentado [N₂S] H₂TsEt dan lugar a especies dímeras de estequiometría M₂L₂ cos metais divalentes. A presenza nestes ligandos dun espaciador ríxido que separa suficientemente os dominios enlazantes, obriga a completar a esfera de coordinación do ión metálico cos átomos dadores dunha segunda molécula de ligando.

♦ Os metais monovalentes deron lugar a diferentes estequiometrías en función do ligando empregado. A partir do ligando HPCAet obtívose unha estequiometría Ag₆L₆ no que seis moléculas de ligando monodesprotonado se coordinan a seis ións metálicos. Os ligandos H₂DABEt e H₂TsEt deron lugar a compostos do tipo Ag₄L₂ (L= [DABEt]²⁻ e [TsEt]²⁻) e Cu₄L₂ (L= [DABEt]²⁻), coordinándose dúas moléculas de ligando bidesprotonado a catro ións metálicos en estado de oxidación 1+. No caso do ligando H₂DAPDsEt obtívose unha estequiometría do tipo Ag₂L comportándose o ligando como bidesprotonado [DAPDsEt]²⁻.

♦ Estudáronse as estruturas cristalinas dos seguintes complexos metálicos derivados de tiosemicarbazona:

a) Derivadas do ligando HPCAET: $[\text{Cu}_2(\text{PCAET})_2(\text{SO}_4)]$, $[\text{Ag}_6(\text{PCAET})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Pb}(\text{PCAET})_2]$.

- O complexo $[\text{Cu}_2(\text{PCAET})_2(\text{SO}_4)]$ é un dímero no que dúas moléculas de ligando monodesprotonado e tridentado $[\text{N}_2\text{S}]$ coordinan a dous ións $\text{Cu}(\text{II})$, formando os átomos de xofre pontes μ_2 -tiolato entre os dous centros metálicos. A coordinación adicional dun ión sulfato como ligando bidentado ponte, permite acadar un entorno piramidal cadrado distorsionado $[\text{N}_2\text{S}_2\text{O}]$ ó redor de cada centro metálico. O ión sulfato procede da desulfuración do ligando HPCAET, favorecendo a súa presenza un empaquetamento no que se xeran canais circulares a través da rede cristalina. Este resultado da conta de que os ligandos tiosemicarbazona poden experimentar procesos de desulfuración no grupo tioamida catalizados por ións metálicos.

- O complexo $[\text{Ag}_6(\text{PCAET})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ é un clúster hexanuclear de $\text{Ag}(\text{I})$ con xeometría de coordinación trigonal plana distorsionada $[\text{NS}_2]$ en torno ós átomos de prata. As moléculas de ligando monodesprotonado compórtanse como bidentadas $[\text{NS}]$, establecéndose pontes μ_2 -tiolato entre os ións metálicos. Neste composto, o ligando emprega o átomo de nitróxeno hidracídico para coordinarse ós ións $\text{Ag}(\text{I})$, a diferencia dos restantes complexos derivados do mesmo ligando nos que se empregan os átomos de nitróxeno piridínico e imínico.

- No complexo monómero $[\text{Pb}(\text{PCAET})_2]$, o átomo de chumbo(II) atópase nun entorno octaédrico $[\text{N}_4\text{S}_2]$ distorsionado debido á coordinación de dúas moléculas de ligando monoaniónico e tridentado $[\text{N}_2\text{S}]$. A xeometría *hemidirixida* que amosa este complexo é indicativa de que o par electrónico solitario do átomo de chumbo é estereoquimicamente activo.

b) Derivadas do ligando H₂DABET: $[\text{Co}_2(\text{DABET})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Zn}_2(\text{DABET})_2] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{COCH}_3$ e $[\text{Ag}_4(\text{DABET})_2]$.

- Os complexos $[\text{Co}_2(\text{DABET})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Zn}_2(\text{DABET})_2] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{COCH}_3$ son dímeros neutros nos que dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[\text{DABET}]^{2-}$ se coordinan a dous centros metálicos en estado de oxidación 2+. As dúas moléculas de ligando non se cruzan, o que da lugar a unha estrutura tipo *caixa* ou *mesocato*. Ámbolos dous complexos conteñen na súa cela elemental unha mestura de isómeros de coordinación, presentando todos eles unha xeometría de coordinación tetraédrica distorsionada $[\text{N}_2\text{S}_2]$. O complexo de cobalto(II) é o primeiro exemplo de *mesocato* de cobalto derivado de tiosemicarbazona.

Conclusións

- O complexo $[\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2]$ é un clúster tetranuclear *bishelicoidal* de Ag(I) con xeometría de coordinación trigonal plana distorsionada $[\text{NS}_2]$ para cada centro metálico. O entorno de cada metal está formado polo sistema $[\text{NS}]$ dador dunha rama de ligando bidesprotonado e un átomo de xofre dunha segunda molécula de ligando. O establecemento de pontes μ_2 -tiolato entre os átomos de prata da lugar á formación dun *core* tetranuclear Ag_4S_4 , adoptando as dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[\text{DABEt}]^{2-}$ unha disposición helicoidal en torno ó *core* central.

c) Derivadas do ligando H₂TsEt: $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$ e $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$.

- Os complexos $[\text{Cu}(\text{TsEtc})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, son dímeros de Cu(II) nos que dúas moléculas dun novo ligando ciclado derivado de triazol, H_2TsEtc , coordinan ós dous centros metálicos comportándose este ligando como tetradentado e dianiónico. O entorno de coordinación no complexo $[\text{Cu}(\text{TsEtc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ complétase cunha molécula de auga, polo que estes complexos presentan xeometrías de coordinación plano-cadrada $[\text{N}_4]$ e piramidal cadrada $[\text{N}_4\text{O}]$ distorsionadas, respectivamente.

- No complexo tetranuclear $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$ cada átomo de Zn(II) atópase nun entorno de coordinación tetraédrico distorsionado $[\text{N}_3\text{S}]$ formado polo sistema dador $[\text{N}_2\text{S}]$ dunha molécula de ligando e o átomo de nitróxeno hidracídico dunha segunda unidade de ligando. As moléculas de ligando compórtanse no complexo como tetradentadas e dianiónicas, dando lugar á formación dun cadrado supramolecular de cinc(II). O empaquetamento cristalino do complexo xera unha rede tridimensional supramolecular similar á estrutura das zeolitas.

- O complexo de Pb(II), $[\text{Pb}(\text{TsEt})]_2$ é un dímero formado pola coordinación de dúas moléculas de ligando bidesprotonado $[\text{TsEt}]^{2-}$ a dous ións chumbo(II). A xeometría de coordinación para cada centro metálico é tetraédrica distorsionada $[\text{N}_3\text{S}]$ debido á coordinación de dúas moléculas de ligando de xeito semellante a como se producía no complexo $[\text{Zn}(\text{TsEt})]_4$. A distribución dos átomos dadores na esfera de coordinación do metal é indicativa dunha xeometría *hemidirixida*, o que da conta do “*efecto do par inerte*” no complexo cun par electrónico solitario estereoquimicamente activo.

♦ O diferente comportamento coordinativo do ligando HPCAET no complexo de prata(I), $[\text{Ag}_6(\text{PCAET})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, con respecto ós complexos de metais divalentes pon

de manifesto a influencia que ten a natureza do metal na estrutura dos complexos formados.

♦ A obtención de moi diferentes estruturas a partir do ligando H₂TsEt, un composto tetranuclear no caso do cinc(II) e un composto dinuclear no caso do chumbo(II), ámbalas dúas coa mesma xeometría de coordinación, estado de oxidación 2+ e mesmo comportamento coordinativo do ligando, tamén reflexa a influencia do tamaño do ión metálico sobre os complexos polinucleares ensamblados. Adicionalmente, a presenza do par electrónico solitario sobre o átomo de chumbo tamén xoga un papel determinante a nivel estrutural.

♦ A comparación entre as especies clúster hexanuclear [Ag₆(PCAEt)₆] \cdot CH₃CN e tetranuclear [Ag₄(DABEt)₂], permite concluír que o tipo de estrutura clúster obtida non depende soamente do papel que xogan os átomos de xofre como pontes entre os átomos de prata, senón que a natureza do ligando tamén é un factor clave á hora de obter distintas estruturas e nuclearidades. Un ligando tridentado cun único dominio tiosemicarbazona [NS] tendería a dar lugar a estruturas hexámeras de tipo *noria*, mentres que a presenza de dous dominios enlazantes [NS] no ligando, separados por un espaciador aromático, favorece a disposición helicoidal de dúas moléculas de ligando en torno ó *core* central tetranuclear.

♦ Os ligandos HPCAET, H₂TsEt e H₂DAPDsEt estabilizan ós complexos de cobre(II) mentres que o ligando H₂DABEt permite a estabilización do complexo de Cu(I). A estrutura esperada para este complexo de fórmula Cu₄(DABEt)₂ \cdot 3H₂O é similar á obtida no clúster tetranuclear Ag₄(DABEt)₂. A preparación destes complexos M₄L₂ pon de manifesto a validez da ruta por nós proposta para a obtención de heliátos clúster polinucleares.

♦ O ligando tridentado H₂TsEt deu lugar á formación dun novo ligando disulfuro mediante un proceso de oxidación da tiosemicarbazona catalizada por ións manganeso. Para a súa formación propónse un mecanismo en etapas: establecemento dun equilibrio tiol-tiona seguido da coordinación de ións manganeso e posterior eliminación redutora e acoplamento das unidades tiolato. A obtención deste ligando é un proceso totalmente reproducible, o que nos permitirá no futuro traballar cunha nova librería de ligandos disulfuro.

♦ O ligando H₂TsEt tamén experimentou un proceso de ciclación inducido, catalizado por ións cobre(II), o que permitiu a obtención dos complexos de Cu(II) [Cu(TsEtc)]₂ \cdot CH₃CN e [Cu(TsEtc)(H₂O)]₂ \cdot CH₃CN \cdot H₂O derivados de novos sistemas triazol heterocíclicos que non poderían ser obtidos tan facilmente mediante síntese

Conclusións

orgánica convencional. O novo ligando H₂TsEt procede dun proceso de ciclación oxidativa do ligando inicial H₂TsEt e a posterior adición dun fragmento acetamida, sendo este proceso probablemente inducido polos ións Cu(II).

♦ Os resultados obtidos co ligando H₂TsEt resaltan a versatilidade dos ligandos tiosemicarbazona como unidades ensamblantes para xerar novas e interesantes estruturas supramoleculares. Deste xeito, é de particular interese que os ións Zn²⁺ induzan unha estrutura particular do tipo *zeolita* que podería aloxar moléculas ou ións no seu interior, probablemente a través de enlaces de hidróxeno.

♦ O esqueleto tiosemicarbazona proporciona entornos coordinativos axeitados para xerar complexos de chumbo(II) co par electrónico solitario comportándose como estereoquimicamente activo. Os datos presentados confirman que cando o par solitario é estereoquimicamente activo, prodúcese unha desviación do átomo de chumbo con respecto ó sistema doador, sendo esta desviación maior canto máis pequeno é o índice de coordinación.

♦ A pouca estabilidade dos complexos de Sn(II) cos ligandos [N,S] dadores de menor denticidade (HPCAET, H₂DABEt e H₂TsEt) e a obtención do complexo derivado do ligando pentadentado [N₄S] H₂DAPDsEt parece poñer de manifesto a preferencia deste ión metálico por índices de coordinación maiores que catro.

7.2. Química de coordinación dos ligandos dansilados

♦ Sintetizáronse e caracterizáronse cinco ligandos base de Schiff derivados de dansilo: tres ligandos asimétricos, un deles tridentado [N₂O] (H₂SAIDs) e dous tetradentados [N₂O₂] (H₂RAIDs e H₂GAIDs), así como dous ligandos simétricos tetradentados [N₄] (H₂ItAIDs e H₂TAIDs). Estes ligandos foron illados con elevado rendemento e alto grao de pureza.

♦ Estudáronse as estruturas cristalinas dos seguintes ligandos derivados de dansilo: H₂SAIDs e H₂ItAIDs.

- A cela elemental do ligando H₂SAIDs está constituída por unha mestura racémica de enantiómeros con disposición tipo *E* con respecto ós enlaces imino. En ámbolos dous enantiómeros o anel fenólico e o grupo dansilo dispóñense case paralelamente quedando o grupo OH orientado cara ó átomo de nitróxeno imínico. As interaccións de enlace de hidróxeno, así como as interaccións π -*stacking* son as responsables da disposición que presentan os dous enantiómeros na rede cristalina.

- O ligando simétrico H₂ItAlDs atópase no estado sólido en forma de moléculas discretas con configuración tipo *E* en torno a ámbolos dous enlaces imínicos. A asociación de moléculas de ligando por enlaces de hidróxeno, xunto coa disposición espacial que adoptan para minimizar repulsións estéricas, determinan que na rede tridimensional se xeren ocas ovais con dimensións aproximadas de 15x6 Å².

♦ Mediante o procedemento electroquímico sintetizáronse os complexos neutros de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II). A súa caracterización realizouse mediante técnicas tanto en estado sólido como en disolución, confirmándose a formación de tódolos complexos agás os de estaño(II) derivados de ámbolos dous ligandos simétricos [N₄] dadores H₂ItAlDs e H₂TAlDs.

♦ Os metais divalentes, excepto cinc no complexo [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAID_s)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O e cadmio nos complexos derivados dos tres ligandos asimétricos, deron lugar a complexos monómeros do tipo ML mentres que os complexos derivados de Ag(I) responderon a estequiometrías M₂L, coordinándose os ligandos na súa forma dianiónica [L]²⁻. A denticidade destes ligandos non é suficiente como para satisfacer as preferencias no índice de coordinación da maior parte dos ións metálicos, polo que cabe esperar que completen a súa esfera de coordinación con moléculas de disolvente.

O complexo de cinc(II) derivado de H₂SAID_s resultou responder a unha estequiometría [Zn(H₂O)₆][Zn₃(L)₃(O)], coincidindo coa atopada no complexo resolto mediante difracción de raios X de monocristal. Os complexos de cadmio(II) responden a fórmulas Cd₂(L)₂·nH₂O a semellanza do complexo derivado de H₂SAID_s tamén estudado por difracción de raios X.

♦ Dos complexos metálicos sintetizados puidéronse estudar as estruturas cristalinas dalgúns dos complexos derivados de H₂SAID_s: [Ni(SAID_s)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O, [Ni(SAID_s)(AD_s)], [Cu(SAID_s)((CH₃)₂SO)]·CHCl₃, [Zn(H₂O)₆][Zn₃(SAID_s)₃(O)]·2CH₃CN·3H₂O e [Cd₂(SAID_s)₂((CH₃)₂SO)₄]·(CH₃)₂CO.

- O complexo monómero de Ni(II), [Ni(SAID_s)·3H₂O]·H₂O·(CH₂CH₃)₂O, posúe unha xeometría de coordinación octaédrica [N₂O₄] distorsionada debido á coordinación do sistema [N₂O] dador do ligando dianiónico [SAID_s]²⁻ e de tres moléculas de auga.

- O complexo [Ni(SAID_s)(AD_s)] é un monómero de Ni(II) que presenta un entorno [N₃O] plano-cadrado distorsionado, debido á coordinación adicional

Conclusións

dunha molécula de amina dansilada ADs procedente dun proceso de hidrólise do enlace imino en disolución.

- O complexo $[\text{Cu}(\text{SAIDs})((\text{CH}_3)_2\text{SO})]\cdot\text{CHCl}_3$ é un monómero de cobre(II) no que o ligando bidesprotonado se coordina ó metal a través do sistema $[\text{N}_2\text{O}]$ dador. O entorno do ión metálico complétase cunha molécula de dimetilsulfóxido, dando lugar a unha xeometría de coordinación plano-cadrada distorsionada.

- O complexo de cinc(II), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_3(\text{SAIDs})_3(\text{O})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, é un composto tetranuclear constituído por un catión $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e unha molécula aniónica $[\text{Zn}_3(\text{L})_3(\text{O})]^{2-}$ con xeometría de coordinación piramidal de base cadrada distorsionada en torno a cada centro metálico. Este complexo presenta un *core* trinuclear Zn_3O_4 con disposición *pseudo*-cúbica debido á formación de pontes μ_2 -oxo por parte dos osíxenos fenólicos así como dunha ponte μ_3 -oxo formada por un anión O^{2-} . Este anión oxo puido obterse no medio como consecuencia dun proceso de redución de moléculas de auga durante a síntese electroquímica.

- O complexo de cadmio(II), $[\text{Cd}_2(\text{SAIDs})_2((\text{CH}_3)_2\text{SO})_4]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, é un dímero formado pola coordinación de dúas moléculas de ligando tridentado e dianiónico, cada unha das cales establece unha ponte μ_2 -oxo entre os dous centros metálicos. A coordinación de dúas moléculas de dimetilsulfóxido nas posicións axiais de coordinación da lugar a un entorno de coordinación octaédrico distorsionado $[\text{N}_2\text{O}_4]$ para cada centro metálico.

♦ A existencia de grupos hidroxilo nos ligandos asimétricos permite a formación de especies de maior nuclearidade mediante o establecemento de pontes μ_2 -oxo. Este comportamento no ligando estaría condicionado polo tamaño do ión metálico e a xeometría de coordinación preferida polo metal, posto que estes factores parecen influír na estrutura formada. Así, no caso do ligando H_2SAIDs , obtivéronse complexos metálicos mononucleares derivados de ións metálicos como Ni(II) e Cu(II). Sen embargo, a partir de ións metálicos de maior tamaño como Zn(II) e Cd(II) foi posible o establecemento de pontes μ_2 -oxo, obténdose compostos con diferente estrutura e xeometría de coordinación.

♦ Os complexos de Sn(II) puideron estabilizarse a partir dos ligandos asimétricos $[\text{N}_2\text{O}]$ e $[\text{N}_2\text{O}_2]$ dadores (H_2SAIDs , H_2RAIDs e H_2GAIDs) mentres que os ligandos $[\text{N}_4]$ dadores (H_2ItAIDs e H_2TAIDs) non permitiron o seu illamento. Este feito podería deberse ó número e tipo de átomos doadores así como á estrutura do ligando

coordinado, xa que a separación entre as ramas dos ligandos $[N_4]$ dadores podería dificultar a coordinación a este ión metálico.

7.3. Estudos en disolución

♦ Estudouse o comportamento en disolución dalgúns complexos metálicos por RMN multinuclear (^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn , ^{207}Pb), tanto nos sistemas derivados de ligandos tiosemicarbazona $[N,S]$ dadores como nos derivados de ligandos dansilados $[N,O]$ dadores.

- O complexo tetranuclear derivado de tiosemicarbazona $\text{Ag}_4(\text{DABEt})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ da lugar a un sinal a 988 ppm que poderíamos relacionar cun entorno $[\text{NS}_2]$ que amosa no estado sólido. Polo tanto é de esperar que os complexos tiosemicarbazona de Ag(I) con entorno semellante den lugar a sinais próximas a 1000 ppm. Non foi posible obter datos sobre os entornos de coordinación dos restantes complexos de prata preparados nesta Tese debido á súa baixa solubilidade. É por iso que será necesario continuar no futuro coa labor de estudo neste campo.

- Mediante RMN de ^{113}Cd estudáronse tres complexos derivados de tiosemicarbazona ($\text{Cd}(\text{PCAET})_2$, $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) así como dous complexos derivados de ligandos dansilados ($\text{Cd}_2(\text{SAIDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cd}_2(\text{GAlDs})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). No caso dos complexos tiosemicarbazona asignáronse diferentes entornos en función do sinal obtido: $[\text{N}_3\text{S}]$ no complexo $\text{Cd}_2(\text{TsEt})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (258 ppm), $[\text{N}_4\text{S}]$ no complexo $\text{Cd}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (217 ppm) e $[\text{N}_4\text{S}_2]$ no complexo $\text{Cd}(\text{PCAET})_2$ (410 ppm). Realizando unha comparativa entre os valores obtidos, podería considerarse a coordinación adicional de moléculas de disolvente nos dous primeiros compostos. Os complexos dansilados deron lugar a sinais dentro do intervalo 74-79 ppm que podemos asignar a entornos $[\text{N}_2\text{O}_4]$, tal como amosou o complexo $[\text{Cd}_2(\text{SAIDs})_2((\text{CH}_3)_2\text{SO})_4] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ estudado por difracción de raios X.

- O complexo tiosemicarbazona de estaño (II) $\text{Sn}(\text{DAPDsEt}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ posúe un sinal a -599 ppm que se correspondería a un entorno $[\text{N}_4\text{SO}_2]$ en disolución, mentres que no espectro do complexo dansilado $\text{Sn}(\text{RAIDs}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obsérvanse dous sinais próximos a -600 ppm e -604 ppm asignables a un entorno $[\text{N}_2\text{O}_4]$. Estas asignacións realizáronse mediante a correspondente comparación cos sinais de complexos tiosemicarbazona e hidrazona heptacoordinados estudados previamente polo noso grupo de investigación, dos cales se determinaron as súas estruturas cristalinas.

Conclusións

- Para os complexos tiosemicarbazona de chumbo (II) $\text{Pb}_2(\text{TsEt})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtivéronse sinais a -237 ppm e 68 ppm, respectivamente. O primeiro dos valores correspóndese a un entorno $[\text{N}_3\text{S}]$ en disolución, coincidindo co que posúe o composto no estado sólido. O valor a campo máis baixo que presenta o composto $\text{Pb}(\text{DAPDsEt}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ podería deberse a que o experimento se rexistrou a alta temperatura. O entorno proposto para este caso é pentadentado $[\text{N}_4\text{S}]$ sen excluír a posibilidade de que se coordine adicionalmente algunha molécula de disolvente. Os complexos dansilados de chumbo (II) $\text{Pb}(\text{SAIDs}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{RAIDs}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{GAIDs}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ presentan sinais no intervalo de -480 a -625 ppm, indicativos de entornos $[\text{N}_2\text{O}_4]$ en disolución. A asignación dos entornos realizouse tendo en conta os resultados acadados en complexos hidrazona de chumbo(II) estudados con anterioridade polo noso grupo de investigación.

♦ Os resultados obtidos mediante RMN multinuclear de ^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{119}Sn e ^{207}Pb amosan que, en xeral, a introdución no entorno do metal de átomos máis apantallantes como nitróxeno ou osíxeno, así como o aumento no índice de coordinación, dan lugar a un desprazamento do sinal a campo alto.

♦ Na posición do sinal tamén inflúen factores como o disolvente empregado, a temperatura de rexistro do experimento, a xeometría de coordinación adoptada no complexo e o estado de oxidación do ión metálico.

♦ Nos complexos de $\text{Sn}(\text{II})$ estudados, a substitución de moléculas de auga por dimetilsulfóxido nas posicións de coordinación da lugar a un equilibrio entre diferentes especies en disolución, obténdose máis de un sinal no correspondente espectro.

♦ A versatilidade dos ligandos tiosemicarbazona non se limita soamente á súa química de coordinación, senón que tamén se reflicte nas propiedades espectroscópicas que amosan en presenza dalgúns ións metálicos. Estas propiedades foron avaliadas mediante espectroscopia de absorción Uv-Vis e emisión de fluorescencia no caso dos ligandos H_2TsEt e HPCAET xunto cos seus correspondentes complexos derivados. Incluíuse ademais nestes estudos o novo ligando disulfuro $\text{H}_2\text{TsEt}_{\text{s-s}}$ por terse formado a partir de H_2TsEt .

- Nos espectros dos ligandos H_2TsEt e $\text{H}_2\text{TsEt}_{\text{s-s}}$ obsérvanse as bandas características do grupo tosilo en torno a 225 e 250 nm, mentres que as bandas de transferencia de carga aparecen no intervalo 300-350 nm. A diferenza entre

ámbolos dous ligandos reside en que o ligando H₂TsEt presenta unha única banda de transferencia de carga mentres que o ligando disulfuro posúe catro destas bandas, o que é indicativo da diferenza estrutural existente entre ámbolos dous ligandos. Os complexos metálicos derivados de H₂TsEt deron lugar a bandas en xeral desprazadas cara ó vermello en comparación co ligando libre como consecuencia da coordinación, observándose varias bandas anchas de transferencia de carga no intervalo 300-350 nm.

- O ligando HPCAet presenta no seu espectro bandas a 210 e 234 nm correspondentes á absorción do anel piridínico así como unha única banda de transferencia de carga a 316 nm. Nos espectros dos seus complexos metálicos obsérvase un desprazamento das bandas ó vermello, aparecendo bandas de transferencia de carga dentro do intervalo 310-415 nm. Cabe destacar que o complexo [Ag₆(PCAet)₆] \cdot 3H₂O da lugar a un espectro diferente dos restantes complexos metálicos, probablemente como consecuencia tanto da súa estrutura hexanuclear como do diferente comportamento coordinativo do ligando neste complexo.

- Os estudos de emisión de fluorescencia realizados mostraron que os ligandos H₂TsEt e H₂TsEt_{s-s} non son fluorescentes, debéndose este feito a un proceso de *quenching* xerado por transferencia electrónica fotoinducida.

- De tódolos complexos derivados de H₂TsEt atopouse que os complexos de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) dan lugar a unha emisión intensa de fluorescencia mentres que os restantes complexos non son emisivos. Os espectros obtidos son indicativos de que o ligando H₂TsEt adopta a mesma disposición e comportamento coordinativo nos tres complexos.

- O ligando HPCAet non presenta emisión de fluorescencia debido ó *quenching* que se produce polo mesmo proceso indicado para H₂TsEt.

- O estudo dos seus complexos metálicos derivados do ligando HPCAet puxo de manifesto que os únicos compostos que emiten fluorescencia son os derivados de Ag(I), Zn(II) e Cd(II). A diferenza existente entre a lonxitude de onda de emisión no complexo de prata(I) e a correspondente ós complexos de cinc(II) e cadmio(II) podería ser consecuencia do diferente comportamento coordinativo do ligando no complexo hexanuclear [Ag₆(PCAet)₆] \cdot 3H₂O.

♦ As medidas de emisión de fluorescencia realizadas nos complexos derivados de H₂TsEt e HPCAet puxeron de manifesto que ámbolos dous ligandos son aptos como sensores fluorescentes selectivos de determinados ións metálicos, Zn(II), Cd(II) e

Conclusións

Pb(II) no caso de H₂TsEt mentres que o ligando HPCAet actúa como sensor para Ag(I), Zn(II) e Cd(II).

♦ A existencia de emisión luminescente en clústers de Ag(I) está directamente relacionada coa arquitectura do *core* metálico no clúster. No caso do complexo [Ag₆(PCAet)₆] \cdot CH₃CN, e en ausencia de datos fotofísicos para clústers semellantes derivados de tiosemicarbazona, nos atrevemos a propoñer un mecanismo baseado en transicións LMCT, as cales poderían verse modificadas por transicións centradas no metal.